

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/16450 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 10/08, (72) 発明者; および
C08L 23/20, C08F 4/642, C08J 5/18 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南 裕
(MINAMI, Yutaka) [JP/JP]. 金丸正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]. 垣上康治 (KAKIGAMI, Koji) [JP/JP]. 船橋英雄 (FUNABASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07163
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 21 日 (21.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-251094 2000 年 8 月 22 日 (22.08.2000) JP (81) 指定国 (国内): KR, US.
特願 2000-357246 2000 年 11 月 24 日 (24.11.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
特願2001-044077 2001 年 2 月 20 日 (20.02.2001) JP
特願2001-047129 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001) JP
特願2001-155643 2001 年 5 月 24 日 (24.05.2001) JP
特願2001-179960 2001 年 6 月 14 日 (14.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 02/16450 A1

(54) Title: 1-BUTENE POLYMER AND MOLDED PRODUCT CONSISTING OF THE POLYMER

(54) 発明の名称: 1-ブテン系重合体及び該重合体からなる成形体

(57) Abstract: A 1-butene copolymer which satisfies the descriptions in the following items (1'')-(4''), and which provides a molded product reduced in stickiness and excellent in soft and transparent properties: (1'') Crystalline resin having a melting point (Tm-P) which is defined as the peak top of a peak observed on the highest temperature side of a melting-heat absorbing curve obtained by using a differential scanning calorimeter (DSC), and which is not observed or 0-100°C. (2'') A stereoregularity index { (mmmm) / (mmrr + rmmr) } is up to 20. (3'') A molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by a gel permeation chromatograph (GPC) method is up to 4.0. (4'') A weight average molecular weight (Mw) measured by a GPC method is 10,000-1,000,000.

[続葉有]



(57) 要約:

下記の(1'')～(4'')を満たす1-ブテン共重合体は、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を与える。

(1'') 示差走査型熱量計(DSC)を用いて得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - P$)が、観測されないか又は0～100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4'') GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000～1,000,000

明 細 書

1－ブテン系重合体及び該重合体からなる成形体

技術分野

本発明は、1－ブテン系重合体、及び該重合体からなる成形体並びに樹脂改質剤に関し、さらに詳しくは、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を与える1－ブテン系重合体、及び該重合体からなる成形体並びに樹脂改質剤に関するものである。

また、本発明は、軟質塩化ビニルを代替することが可能な新規なポリオレフィン系樹脂組成物、その成形体及びフィルムに関し、さらに詳しくは、べたつきが少なく、軟質性、低温耐衝撃性、及び二次加工性に優れた成形体及びフィルムに関するものである。

さらに、本発明は、1－ブテン系樹脂組成物及びその成形体に関し、さらに詳しくは、透明性、柔軟性に優れ、結晶安定化速度が向上した1－ブテン系樹脂組成物及びその成形体に関するものである。

背景技術

従来、軟質樹脂として塩化ビニル樹脂が広く用いられているが、塩化ビニル樹脂は、その燃焼過程において有害な物質を発生させることが知られており、代替品の開発が強く望まれている。

軟質塩化ビニル樹脂の代替品としてプロピレン系重合体がある。プロピレン系重合体は各種触媒の存在下に製造されているが、従来の触媒系を用いて製造されたプロピレン系重合体は、軟質（すなわち弾性率の低いもの）にしようとする、べたつき成分が多くなってしまう欠点があった。このようなべたつき成分の多いプロピレン

系重合体を成形した場合、成形体の表面特性が悪化したり、また、シートやフィルム等の形態の成形体を食品、医療用途等へ展開する場合、様々な問題を生じる恐れがある。その他に、プロピレン系重合体は、ガラス転移温度 T_g が比較的高く（約 0°C ）、低温（例えば -30°C ）における耐衝撃性が低いという大きな問題がある。

ところで、1-ブテン系重合体（ポリブテン-1）は、強靱で耐熱性に優れた物性を有し、安価であることから、汎用樹脂として、多種多様な用途に使用されたきた。

例えば、1-ブテン系重合体は、極めて透明で、腰が強く、耐熱性があり、吸湿が少ない等の特徴を有することから、二軸延伸フィルムやラミネートフィルム等のキャストフィルムとして用いられている。また結晶性1-ブテン系重合体フィルムは、その優れた剛性、透明性及び防湿性等を生かして広く包装用フィルムとして使用されている。

しかし、1-ブテン系重合体フィルムはエチレン系重合体と比較して、結晶化が始まるのに必要な過冷却度が大きく、融点が同等でも結晶化温度が低い。共重合体、立体規則性の低い重合体などの結晶性が低いものでは特に顕著となる。そのため成形が困難になったり、樹脂特性、低温ヒートシール性、弾性率、耐衝撃性などが低下したりする。

ところで、これまで、マグネシウム担持型チタン触媒により1-ブテン重合体が製造されているが（特開平7-145205号公報）組成が不均一でべたつきの発生や透明性の低下など物性に悪影響を与えていた。この点に関しては、近年、メタロセン触媒により組成の均一な1-ブテン重合体が得られている（特開昭62-119214、特開昭62-121708、特開昭62-121707、特

開昭 6 2 - 1 1 9 2 1 3、特開平 8 - 2 2 5 6 0 5 号公報)。しかし、これらの先行技術に開示された単独重合体は立体規則性が高く、柔軟性に欠けていた。そこで、柔軟性を高めるため、1-ブテンと他の α -オレフィンとの共重合体が提案されている。しかしながら、メタロセン触媒を用いる場合であっても、単なる1-ブテン系共重合体である場合、組成分布が広がる場合もあり、べたつきの発生や透明性の低下を効果的に防ぐことができなかった。

また、一般に1-ブテン系重合体は、X線回折分析により、I型結晶及びII型結晶と呼ばれている異なった結晶状態を示すことが知られている。従来の1-ブテン系重合体は、II型結晶状態から徐々にI型結晶状態への転移が生じ、成形品の収縮が生じる等の、製品としての不都合な面を有していた。

一方、近年、メタロセン触媒を用いて製造されたオレフィン系重合体が軟質塩化ビニル樹脂の代替品として提案されている。例えば、メタロセン触媒を用いて製造された線状低密度ポリエチレン(LLDPE)等が挙げられる。確かにこのようなLLDPEは柔軟性を有するが、透明性が低く、表面特性に劣るという問題があり充分ではなかった。また、LLDPEは他の α -オレフィン系樹脂との相溶性に劣るため、改質が難しいという問題点もある。そこで、軟質塩化ビニル樹脂の代替品として、引張弾性率(以下、単に弾性率ともいう)の低さとべたつき成分の量のバランスが改善され、かつ耐衝撃性にも優れたポリオレフィン系樹脂の開発が望まれている。

発明の開示

本発明は、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を与える1-ブテン系重合体、結晶変体による物性の経時変化がな

い 1-ブテン系重合体及び該重合体からなる成形体並びに樹脂改質剤を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、べたつきが少なく、軟質性、低温耐衝撃性、及び二次加工性に優れた成形体を与えるポリオレフィン系樹脂組成物、その成形体及びフィルムを提供することを目的とするものである。

さらに、本発明は、透明性、柔軟性に優れ、結晶安定化速度が向上した 1-ブテン系樹脂組成物及び該 1-ブテン系樹脂組成物からなる成形体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(1) 融点、(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ 、(3) 分子量分布 (M_w / M_n)、(4) 重量平均分子量 (M_w) が特定の範囲にある 1-ブテン系重合体が、べたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスに優れていることを見出し、また、(5) 1-ブテンに由来する構造単位、(6) II型結晶分率 (C_{II}) が特定の範囲にある 1-ブテン系重合体が、結晶変体による物性の経時変化がないことを見出した。

また、本発明者らは、(1) 融点、(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ 、(3) 分子量分布 (M_w / M_n) 及び (4) 重量平均分子量 (M_w) が特定の範囲にある 1-ブテン系重合体とポリオレフィンを含む樹脂組成物が、軟質性及び低温耐衝撃性に優れた成形体を提供すると共に、弾性率の低さとべたつき成分の量のバランスにも優れていることを見出した。

さらに、本発明者らは、(1) 融点、(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ 、(3) 分子量分布 (M_w / M_n)、(4) 重量平均分子量 (M_w) が特定の範囲にある 1-ブテン系重合体に造核剤を添加した組成物が、優れた透明性、

柔軟性及び結晶安定化速度を有していることを見出し、また、

(5) 1-ブテンに由来する構造単位、(6) II型結晶分率(C II)が特定の範囲にある1-ブテン系重合体に造核剤を添加した組成物が、結晶変体による物性の経時変化がないことを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下の1-ブテン系重合体、及び該重合体からなる成形体並びに樹脂改質剤を提供するものである。

1. 下記の(1)～(4)を満たす1-ブテン系重合体。

(1) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(T_m-D)が $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4.0以下

(4) GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000 \sim 1,000,000

2. 下記の(1')～(4')を満たす1-ブテン系重合体。

(1') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下 220°C で3分間溶融した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -40°C まで降温し、 -40°C で3分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップとして定義される融点(T_m)が、観測されないか又は $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(2') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4.0 以下

(4') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000

3. 下記の (1'') ~ (4'') を満たす 1-ブテン系重合体。

(1'') 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ($T_m - P$) が、観測されないか又は 0 ~ 100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000

4. メソペンタッド分率 ($mmmm$) が 20 ~ 90% である上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の 1-ブテン系単独重合体。

5. 下記式 (1) を満たす上記 4 記載の 1-ブテン系単独重合体。

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率)

6. 1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン (ただし、1-ブテン除く) との共重合体であって、1-ブテ

ンに由来する構造単位が90モル%以上である上記1～3のいずれかに記載の1-ブテン系共重合体。

7. 1-ブテンと炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）との共重合体である上記6記載の1-ブテン系共重合体。

8. α -オレフィン連鎖より得られる下記ランダム性指数Rが1以下である上記7記載の1-ブテン系共重合体。

$$R = 4 \left[\alpha \alpha \right] \left[B B \right] / \left[\alpha B \right]^2$$

（ $[\alpha \alpha]$ は α -オレフィン連鎖分率、 $[B B]$ はブテン連鎖分率、 $[\alpha B]$ は α -オレフィン-ブテン連鎖分率を表す。）

9. 1-ブテンと炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）との共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が95モル%以上である上記7記載の1-ブテン系共重合体。

10. 下記の（5）及び（6）を満たす1-ブテン系重合体。

（5）1-ブテン単独重合体、あるいは1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）とを共重合して得られた1-ブテン系共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が90モル%以上

（6）190℃にて5分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結晶分率（CII）が50%以下

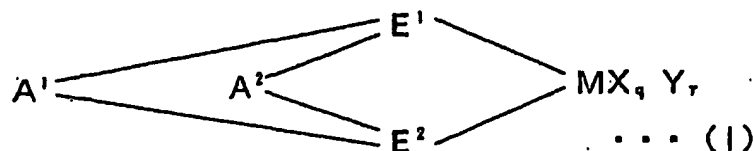
11. さらに、下記の（7）を満たす上記10記載の1-ブテン系重合体。

（7）GPC法により測定した重量平均分子量（Mw）が

10,000～1,000,000

12. （A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び

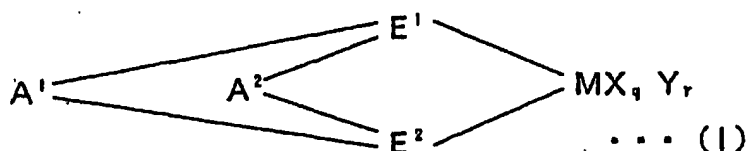
(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを重合させることにより得られる上記1～5のいずれかに記載の1-ブテン単独重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-ALR¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲ

ン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているもよい。q は 1 ～ 5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、r は 0 ～ 3 の整数を示す。]

13. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び
(B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン (ただし、1-ブテン除く) を共重合させることにより得られる上記 1 ～ 3 及び 6 ～ 11 のいずれかに記載の 1-ブテン系共重合体。



〔式中、M は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにも異なっているもよく、X は σ 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なっているもよく、他の X、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋していてもよい。Y はルイス塩基を示し、

Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。]

14. 上記1～13のいずれかに記載の1-ブテン系重合体、1-ブテン単独重合体又は1-ブテン系共重合体を成形してなる成形体。

15. 上記1～13のいずれかに記載の1-ブテン系重合体、1-ブテン単独重合体又は1-ブテン系共重合体からなる1-ブテン系樹脂改質剤。

また、本発明は、以下のポリオレフィン系樹脂組成物、ポリオレフィン系樹脂成形体並びにポリオレフィン系樹脂フィルムを提供するものである。

1. 1-ブテン系重合体〔I〕1～99重量%とポリオレフィン類〔II〕99～1重量%からなり、1-ブテン系重合体〔I〕が、下記(1'')～(4'')

(1'') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーク

トップとして定義される融点 ($T_m - P$) が、観測されないか又は
 0 ~ 100 °C の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$
 が 20 以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により
 測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が
 10,000 ~ 1,000,000、を満たすポリオレフィン系樹脂組成物、

2. 1-ブテン系重合体 [I] が 1-ブテン単独重合体であり、メ
 ソペンタッド分率 (mmmm) が 20 ~ 90 % である上記 1 に記載
 のポリオレフィン系樹脂組成物、

3. 1-ブテン単独重合体が下記式 (1) を満たす上記 2 に記載の
 ポリオレフィン系樹脂組成物、

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率を示す。)

4. ポリオレフィン類 [II] がポリエチレン、ポリプロピレン、
 炭素数 4 以上の α -オレフィンからなるポリ α -オレフィン、ポリ
 ビニルシクロアルカン、シンジオクタチックポリスチレン及びポリ
 アルケニルシランから選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求
 項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

5. ポリオレフィン類がポリプロピレンである上記 1 ~ 4 のいずれ
 かに記載のポリオレフィン系樹脂組成物、

6. 上記 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物を
 成形してなるポリオレフィン系樹脂成形体、

7. 引張弾性率が 800 MPa 以下であり、-5 °C でのアイゾット

衝撃強度（ノッチ付）が 3 kJ/m^2 以上である上記 6 に記載のポリオレフィン系樹脂成形体、

8. 上記 1～5 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形してなるポリオレフィン系樹脂フィルム、

9. 引張弾性率 T_M が 5 MPa 以上であり、引張弾性率 T_M (MPa) とヒートシール温度 HST ($^{\circ}\text{C}$) の関係が下記 (2) 式を、引張弾性率 T_M (MPa) と融点 T_{mF} ($^{\circ}\text{C}$) の関係が下記 (3) 式を満たす上記 8 に記載のポリオレフィン系樹脂フィルム。

$$T_M \geq 12.5 \times HST - 1100 \quad (2)$$

$$T_M \leq 17 \times T_{mF} - 1600 \quad (3)$$

ここで、 T_{mF} は、DSC 測定法により測定した値である。すなわち、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、あらかじめ試料を窒素雰囲気下、 190°C で 5 分間溶融した後、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温する。さらに、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に測定されるピークのピークトップが融点： T_{mF} ($^{\circ}\text{C}$) である。

さらに、本発明は、以下の 1-ブテン系樹脂組成物及びその成形体を提供するものである。

1. 下記の (1'')～(4'') を満たす 1-ブテン系重合体に造核剤を 10 ppm 以上添加した 1-ブテン系樹脂組成物。

(1'') 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190°C で 5 分間溶融した後、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温し、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 (T_{m-P}) が、観測されないか又は $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000

2. 1-ブテン系重合体が1-ブテン単独重合体であり、そのメソペンタッド分率 ($mmmm$) が 20 ~ 90 % であり、下記式 (1) を満たすものである上記 1 記載の 1-ブテン系樹脂組成物。

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率)

3. 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190 °C で 5 分間熔融した後、5 °C / 分で -10 °C まで降温し、-10 °C で 5 分間保持した後、10 °C / 分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ($T_m C$) (°C) と、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190 °C で 5 分間熔融した後、急速に 25 °C まで降温し、降温 25 °C で保持した際に、25 °C まで降温した時点から結晶化発熱ピークが得られるまでの時間として定義される結晶化時間 (t) (分) が下記式 (4) を満たす上記 1 又は 2 記載の 1-ブテン系樹脂組成物。

$$t \leq 40 - 0.34 \times T_m C \quad (4)$$

4. 1-ブテン系樹脂組成物の融点 ($T_m C$) (°C) 及び結晶化時間 (t) (分) と 1-ブテン系重合体の融点 ($T_m P$) (°C) 及び結晶化時間 (t_P) (分) (ここで、 t_P は、試料を窒素雰囲気下 190 °C で 5 分間熔融した後、急速に 25 °C まで降温し、降温 25

℃で保持した際に、25℃まで降温した時点から結晶化発熱ピークが得られるまでの時間である。)が、下記式(5)～(7)を満たす上記1～3の何れかに記載の1-ブテン系樹脂組成物。

$$0 \leq T_m C \leq 100 \quad (5)$$

$$T_m C - T_m P \leq 8 \quad (6)$$

$$t - t_P \leq -4 \quad (7)$$

5. 下記の(5)及び(6)を満たす1-ブテン系重合体に造核剤を10ppm以上添加した1-ブテン系樹脂組成物。

(5) 1-ブテン単独重合体、或いは1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3～20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)を共重合して得られた1-ブテン系共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が90モル%以上

(6) 190℃で5分間熔融させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結晶分率(CII)が50%以下

6. GPC法により測定した重量平均分子量(Mw)が10,000～1,000,000である上記5に記載の1-ブテン系樹脂組成物。

7. 上記1～6のいずれかに記載の1-ブテン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

発明を実施するための最良の形態

まず、[1] 1-ブテン系重合体、[2] その製造方法、[3] 1-ブテン系樹脂組成物、[4] 成形体及び[5] 1-ブテン系樹脂改質剤について詳しく説明する。

[1] 1-ブテン系重合体

本発明の１－ブテン系重合体は、下記の（１）～（４）、（１′）～（４′）、（１′′）～（４′′）又は（５）及び（６）を要件とする重合体である〔以下、これらを１－ブテン系重合体（Ⅰ）、１－ブテン系重合体（Ⅱ）、１－ブテン系重合体（Ⅲ）、１－ブテン系重合体（Ⅳ）ということがある。〕

（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（ $T_m - D$ ）が０～１００℃の結晶性樹脂

（２）立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が２０以下

（３）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法により測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が４．０以下

（４）ＧＰＣ法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が
１０，０００～１，０００，０００

（１′）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下２２０℃で３分間熔融した後、１０℃／分で－４０℃まで降温し、－４０℃で３分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップとして定義される融点（ T_m ）が、観測されないか又は０～１００℃の結晶性樹脂

（２′）立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が２０以下

（３′）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法により測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が４．０以下

(4') GPC法により測定した重量平均分子量 (M_w) が

10,000～1,000,000

(1'') 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ($T_m - P$) が、観測されないか又は 0～100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC法により測定した重量平均分子量 (M_w) が

10,000～1,000,000

(5) 1-ブテン単独重合体、あるいは1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が 90 モル%以上

(6) 190℃にて5分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結晶分率 (CII) が 50% 以下

本発明において、融点 (T_m) 及び融点 ($T_m - P$) が示差走査熱量計 (DSC) で観測されないとは、DSC測定において結晶化速度が極めて遅いため結晶融解ピークを実質的に観測できないことをいう。本発明において、結晶性樹脂とは、上記 T_m 、 $T_m - P$ 、 $T_m - D$ のうちの少なくともいずれかのピークが観測される樹脂のことをいう。

本発明の１－ブテン系重合体（I）、（II）又は（III）は、上記の（１）～（４）、（１'）～（４'）又は（１''）～（４''）関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。また、本発明の１－ブテン系重合体（IV）は、上記の（５）及び（６）を満たすことにより、結晶変体による物性の経時変化がなく、成形品に収縮が生じないという利点がある。

本発明において、メソペンタッド分率（m m m m）及び異常挿入含有量（１，４挿入分率）は、朝倉らにより報告された「P o l y m e r J o u r n a l, 16, 717（1984）」、J. R a n d a l l らにより報告された「M a c r o m o l. C h e m. P h y s., C29, 201（1989）」及びV. B u s i c o らにより報告された「M a c r o m o l. C h e m. P h y s., 198, 1257（1997）」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ（１－ブテン）分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求めた。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子（株）製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：230mg／ミリリットル

溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼンと重ベンゼンの９０：

1 0 (容量比) 混合溶媒

温度：1 3 0 °C

パルス幅：4 5 °

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：1 0 0 0 0 回

本発明において、立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ は、上記方法により、 $(mmmm)$ 、 $(mmrr)$ 及び $(rmmr)$ を測定した値から算出した。また、ラセミトリアッド分率 (rr) も上記方法により算出した。

[a] 1-ブテン単独重合体

本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 2 0 以下であり、好ましくは 1 8 以下、さらに好ましくは 1 5 以下である。立体規則性指数が 2 0 を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる。

本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、上記の要件の他に GPC 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4 以下であり、好ましくは 3. 5 以下、特に好ましくは 3. 0 以下である。分子量分布 (M_w / M_n) が 4 を超えるとべたつきが発生することがある。

本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、上記の要件の他に GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1 0 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、さらに好ましくは、1 0 0, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 である。 M_w が 1 0, 0 0 0 未満では、べたつきが発生することがある。また 1, 0 0 0, 0 0 0 を超えると、流動性

が低下するため成形性が不良となることがある。

本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、上記の要件の他に、25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H 2 5) が 0～80 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0～60 重量%、最も好ましくは 0～50 重量%である。H 2 5 は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H 2 5 が 80 重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、ブロッキングが起こり、食品用途や医療品用途には使えないことがある。

H 2 5 は、1-ブテン単独重合体の重量 (W_0) (0.9～1.1 g) とこの重合体を 200 ミリリットルのヘキサン中に、25℃、4 日以上静置後、乾燥した後の重量 (W_1) を測定し、次式により算出した重量減少率である。

$$H\ 2\ 5 = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

なお、上記 M_w / M_n は、GPC 法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

GPC 測定装置

カラム : T O S O G M H H R - H (S) H T
検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器
W A T E R S 1 5 0 C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145℃
流速 : 1.0 ミリリットル/分

試料濃度 : 2. 2 mg / ミリリットル
注入量 : 160 マイクロリットル
検量線 : Universal Calibration
解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1. 0)

本発明の1-ブテン単独重合体(I)は、前記 T_m 及び T_m-P が観測されなかったときに、融点(T_m-D)が軟質性の点から示差走査熱量計(DSC)で0~100℃の結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは0~80℃である。なお、 T_m-D は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点: T_m-D である。

本発明の上記(1)~(4)の構成を有する1-ブテン単独重合体(I)は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 $\Delta H-D$ が50 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましく、10 J/g以下であるとさらに好ましい。 $\Delta H-D$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 $\Delta H-D$ は後述する方法により求める。

また、本発明の1-ブテン単独重合体(II)は、融点(T_m)が軟質性の点から示差走査熱量計(DSC)で観測されないか、又は0~100℃の結晶性樹脂であることが必要であり、好ましくは0~80℃である。なお、 T_m は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下220℃で3分間溶融した後、10℃/分で-40℃まで降温する。さらに、-40℃で3分間保

持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点： T_m である。

本発明の上記（1'）～（4'）の構成を有する1-ブテン単体重合体（II）は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が 50 J/g 以下であると柔軟性が優れ好ましく、 10 J/g 以下であるとさらに好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 ΔH は後述する方法により求める。

さらに、本発明の1-ブテン単体重合体（III）は、融点（ T_{m-P} ）が軟質性の点から示差走査熱量計（DSC）で観測されないか、又は $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂であることが必要であり、好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。なお、 T_{m-P} は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 190°C で5分間熔融した後、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温する。さらに、 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点： T_{m-P} である。

本発明の上記（1''）～（4''）の構成を有する1-ブテン単体重合体（III）は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 $\Delta H-P$ が 50 J/g 以下であると柔軟性が優れ好ましく、 10 J/g 以下であるとさらに好ましい。 $\Delta H-P$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 $\Delta H-P$ は後述する方法により求める。

本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、メソペンタッド分率 (mmmm) が 20~90% であることが好ましく、30~85% であるとさらに好ましく、30~80% であると最も好ましい。メソペンタッド分率が 20% 未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。一方、90% を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる場合がある。

また、本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、 $(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることが好ましく、 $(mmmm) \leq 87 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしているとさらに好ましい。この関係を満たさない場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

また、本発明の 1-ブテン単独重合体 (I)、(II) 又は (III) は、1, 4 挿入部分が 5% 以下であることが好ましい。5% を超えると、重合体の組成分布が広がるため、物性に悪影響を与える可能性があるからである。

本発明の 1-ブテン単独重合体 (IV) は、190℃ にて 5 分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて 1 時間放置した後に、X 線回折により分析して得られた II 型結晶分率 (CII) が 50% 以下であることを要し、好ましくは 20% 以下、より好ましくは 0% である。

本発明において、II 型結晶分率 (CII) は、A. Turner Jones らにより報告された「Polymer, 7, 23

(1966)」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、X 線回折分析により I 型結晶状態のピーク及び II 型結晶状態のピークを測定し、1-ブテン単独重合体の結晶中の II 型結晶分率 (CII)

を求めた。X線回折分析（WAXD）は、理学電気（株）製の対陰極型ロータフレックスRU-200を用い、下記の条件にて行った。

試料状態：190℃にて5分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置

出力：30kV，200mA

検出器：PSPC（位置敏感比例計数管）

積算時間：200秒

本発明の1-ブテン単独重合体（IV）は、上記の要件の他に要件（7）として、GPC法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が10,000～1,000,000であることが好ましい。より好ましくは100,000～1,000,000、さらに好ましくは、100,000～500,000である。 M_w が10,000未満では、べたつきが発生することがある。また1,000,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 M_w/M_n 及び M_w の測定方法は前記と同様である。

本発明の1-ブテン単独重合体（I）、（II）、（III）又は（IV）は、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が500MPa以下であることが好ましく、300MPa以下であることがさらに好ましい。500MPaを超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

〔a'〕 1-ブテン系共重合体

本発明の1-ブテン系共重合体は、上記の（1）～（4）、（1'）～（4'）、（1''）～（4''）又は（5）及び（6）を要件とする1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）の共重合体であり〔以下、これらを1-ブテン系共重合体（I）、1-ブテン系共重合体

(II)、1-ブテン系共重合体(III)、1-ブテン系共重合体(IV)ということがある。]、1-ブテンと炭素数3~20の α -オレフィンの共重合体であることが好ましい。

本発明の1-ブテン系共重合体(I)、(II)又は(III)としては、ランダム共重合体が好ましい。また、1-ブテンから得られる構造単位は90%モル以上であることが好ましく、より好ましくは95%モル以上である。1-ブテンに由来する構造単位が90%未満の場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

また、1-ブテン連鎖部の(mmmm)分率及び(mmr_r+rmmr)分率から得られる立体規則性指数{(mmm)/(mmr_r+rmmr)}が、20以下であることが必要であり、好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。立体規則性指数が20を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる。

本発明の1-ブテン系共重合体(I)、(II)又は(III)は、ゲルパーミエーション(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4.0以下、好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。分子量分布(M_w/M_n)が4を超えると、べたつきが発生することがある。

本発明の1-ブテン系共重合体(I)、(II)又は(III)は、GPC法により測定した重量平均分子量M_wが10,000~1,000,000、好ましくは100,000~1,000,000、さらに好ましくは、100,000~500,000である。重量平均分子量が10,000未満では、べたつきが発生したり、また1,000,000を超えると、流動

性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 M_w / M_n 及び M_w の測定方法は前記と同様である。

本発明の 1-ブテン系共重合体 (I)、(II) 又は (III) は、
25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が 0～80 重量%
であることが好ましく、さらに好ましくは 0～60 重量%、最も好ま
しくは 0～50 重量%である。H25 は、べたつき、透明性低下等
の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指
標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味す
る。H25 が 80 重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、
ブロッキングが起こり、食品用途や医療品用途に使えないことがあ
る。なお、上記 H25 の測定方法は前記と同様である。

本発明の 1-ブテン系共重合体 (II) 又は (III) は、融点 (T_m)
又は ($T_m - P$) が示差走査熱量計 (DSC) で観測されないか、
又は軟質性の点から 0～100℃であることが必要であり、好まし
くは 0～80℃である。また、融点 (T_m) 及び ($T_m - P$) が観
測されない場合〔1-ブテン系共重合体 (I)〕には、融点 (T_m
-D) が、0～100℃であることが必要であり、好ましくは 0～
80℃である。なお、 T_m 、 $T_m - P$ 及び $T_m - D$ は上記した DSC
測定により求める。

本発明の 1-ブテン系共重合体 (I)、(II) 又は (III) は、 α -
オレフィン連鎖より得られる下記ランダム性指数 R が 1 以下であ
ると好ましい。

$$R = 4 \frac{[\alpha\alpha][BB]}{[\alpha B]^2}$$

($[\alpha\alpha]$ は α -オレフィン連鎖分率、 $[BB]$ はブテン連鎖分率、
 $[\alpha B]$ は α -オレフィン-ブテン連鎖分率を表す。)

R は、ランダム性を表す指標であって、R が小さいほど α -オレ

フィン（コモノマー）の孤立性が高く、組成が均一になる。Rは0.5以下が好ましく、0.2以下がさらに好ましい。Rが0のとき $\alpha\alpha$ 連鎖はなくなり、 α -オレフィン連鎖は完全に孤立連鎖のみになる。

前記1-ブテン系共重合体（I）、（II）又は（III）がエチレン・ブテン共重合体であった場合のブテン含有量、R及び立体規則性指標は以下のようにして測定した。

ブテン含有量及びRは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度：220 mg / NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d₆
(90/10 vol%)

測定温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

上記条件で、EE、EB、BB連鎖は、E. T. Hsieh and J. C. Randall, *Macromolecules*, 1982, 15, 353-336で提案された方法に準拠し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルのS $\alpha\alpha$ 炭素のシグナルを測定し、共重合体分子鎖中のEE、EB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。得られた各ダイアット連鎖分率（モル%）より、以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

$$\text{ブテン含有量 (mol\%)} = [\text{BB}] + [\text{EB}] / 2$$

$$\text{ランダム性指数 } R = 4 [\text{EE}] [\text{BB}] / [\text{EB}]^2$$

([E E] はエチレン連鎖分率、 [B B] はブテン連鎖分率、
[E B] はエチレン-ブテン連鎖分率を表す。)

また、立体規則性指標は上記した方法により測定した。特に、エチレン・ブテン共重合体は、 $r m m r + m m r r$ のピークに B E E 連鎖由来の側鎖メチレン炭素が重なり合うため、 $r m m r + m m r r$ のピーク強度は、37.5 ~ 37.2 の $T \alpha \delta$ 炭素のピークの成分値を $r m m r + m m r r$ のピークと B E E 連鎖由来の側鎖メチレン炭素ピークの重なり合いの強度から差し引くことにより補正した。

前記 1-ブテン系共重合体 (I)、(II) 又は (III) がプロピレン・ブテン共重合体であった場合のブテン含有量及び R は以下のようにして測定した。

ブテン含有量及び R は、日本電子社製の J N M - E X 4 0 0 型 N M R 装置を用い、以下の条件で ^{13}C - N M R スペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度：220 mg / N M R 溶液 3 ミリリットル

N M R 溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d6
(90/10 vol%)

測定温度：130 °C

パルス幅：45 °

パルス繰り返し時間：10 秒

積算回数：4000 回

上記条件で、P P、P B、B B 連鎖は、J. C. R a n d a l l, M a c r o m o l e c u l e s, 1978, 11, 592 で提案された方法に準拠し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの $S \alpha \alpha$ 炭素のシグナルを測定し、共重合体分子鎖中の P P、P B、B B ダイアッド連鎖分率を求めた。得られた各ダイアッド連鎖分率 (モル%) より、

以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数 R を求めた。

$$\text{ブテン含有量 (mol\%)} = [\text{BB}] + [\text{PB}] / 2$$

$$\text{ランダム性指数 R} = 4 [\text{PP}] [\text{BB}] / [\text{PB}]^2$$

([PP] はプロピレン連鎖分率、 [BB] はブテン連鎖分率、
[PB] はプロピレン-ブテン連鎖分率を表す。)

前記 1-ブテン系共重合体 (I)、(II) 又は (III) がオクテン・ブテン共重合体であった場合のブテン含有量及び R は以下のよう
にして測定した。

ブテン含有量及び R は、日本電子社製の JNM-EX400 型 NMR 装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、
以下の方法により算出した。

試料濃度： 220 mg / NMR 溶液 3 ミリリットル

NMR 溶液： 1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d₆
(90/10 vol%)

測定温度： 130 °C

パルス幅： 45 °

パルス繰り返し時間： 10 秒

積算回数： 4000 回

上記条件で、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの S $\alpha\alpha$ 炭素のシグナル
を測定し、40.8 ~ 40.0 ppm に観測される BB 連鎖、
41.3 ~ 40.8 ppm に観測される OB 連鎖、42.5 ~
41.3 ppm に観測される OO 連鎖由来のピーク強度から共重合
体分子鎖中の OO、OB、BB ダイアド連鎖分率を求めた。得ら
れた各ダイアド連鎖分率 (mol%) より、以下の式よりブテン含
有量及びランダム性指数 R を求めた。

$$\text{ブテン含有量 (mol\%)} = [\text{BB}] + [\text{OB}] / 2$$

$$\text{ランダム性指数 } R = 4 \frac{[\text{O O}][\text{B B}]}{[\text{O B}]^2}$$

([O O] はオクテン連鎖分率、 [B B] はブテン連鎖分率、
[O B] はオクテン-ブテン連鎖分率を表す。)

本発明の 1-ブテン系共重合体 (IV) は、1-ブテンに由来する構造単位が 90 モル%以上であることが必要であり、好ましくは 95 モル%以上である〔1-ブテン系重合体 (IV) としては、単体重合体が好ましい。〕。

本発明の 1-ブテン系共重合体 (IV) は、190℃にて 5 分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて 1 時間放置した後に、X 線回折により分析して得られた II 型結晶分率 (C II) が 50%以下であることを要し、好ましくは 20%以下、より好ましくは 0%である。なお、II 型結晶分率 (C II) の測定方法は前記と同様である。

本発明の 1-ブテン系共重合体 (IV) は、上記の要件の他に要件 (7) として、GPC 法により測定した重量平均分子量 (Mw) が 10,000~1,000,000 であることが好ましい。この重量平均分子量は、より好ましくは 100,000~1,000,000、さらに好ましくは、100,000~500,000 である。Mw が 10,000 未満では、べたつきが発生することがある。また 1,000,000 を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 Mw/Mn 及び Mw の測定方法は前記と同様である。

本発明における 1-ブテン系共重合体に関し、炭素数 3~20 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデ

ン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

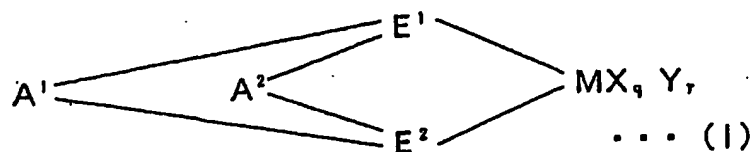
さらに、本発明の1-ブテン系共重合体は、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が500MPa以下であることが好ましく、300MPa以下であることがさらに好ましい。500MPaを超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

[2] 1-ブテン単独重合体(a)及び1-ブテン系共重合体(a')の製造方法

本発明における1-ブテン単独重合体(a)及び1-ブテン系共重合体(a')の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系を用いて1-ブテンを単独重合する方法又は1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)を共重合する方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒を

用いて1-ブテンを単独重合する方法又は1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）を共重合する方法がさらに好ましい。具体的に例示すれば、
 (A) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、

$-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{PR}^1-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^1-$ 、 $-\text{BR}^1-$ 又は $-\text{AlR}^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(\text{Mの原子価}) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。]

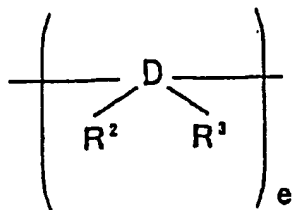
で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合させる方法、又は1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3～20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)を共重合させる方法が挙げられる。

上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基($-\text{N}<$)、ホスフィン基($-\text{P}<$)、炭化水素基($>\text{CR}-$ 、 $>\text{C}<$)及び珪素含有基($>\text{SiR}-$ 、 $>\text{Si}<$)(但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。また、 E^1 及び E^2 はたがいにより異なってもよい。この E^1 及び E^2 と

しては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYや E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

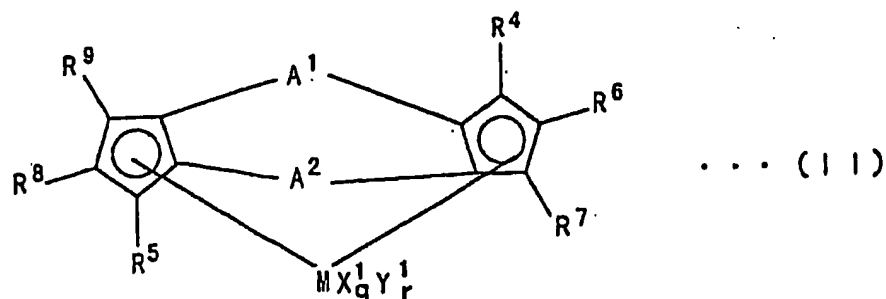
次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。このような架橋基としては、例えば一般式



(Dは炭素、ケイ素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基で、それらはたがいにより同一でも異なってもよく、またたがいにより結合して環構造を形成していてもよい。e は 1 ～ 4 の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基 ($CH_2 = C =$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。q は 1 ～ 5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、r は 0 ～ 3 の整数を示す。

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M, A^1 , A^2 , q 及び r は上記と同じである。 X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、

複数の X^1 は同じでも異なってもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。この X^1 の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なってもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。この Y^1 の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^4 \sim R^9$ はたがいにより同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成していてもよい。なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^8 と R^9 は環を形成していることが好ましい。 R^4 及び R^5 としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、
 (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチ

レン) - ビス (4, 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 7 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - n - プチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,

2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス
 (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-
 ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4,
 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジ
 メチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-イソ
 プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメ
 チルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジ
 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチ
 ルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ
 i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-
 ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フ
 ェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメ
 チルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチル
 -4-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス
 (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス
 (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシ
 リレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ
 ン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルイ
 ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ
 ン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ
 ン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリ
 ルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメ

チルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - トリ
メチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 -
フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメ
チルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジル
コニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' -
メチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
リド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) -
ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス
(3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - ト
リメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - ト
リメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニ
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン)
(2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニ
ウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' -
メチレン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジ
クロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレ
ン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス
(3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリ
ド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) -
ビス (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド,

(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン)
(3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタ
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレ
ン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジ
エニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
ロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン)
(3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタ
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2,
1' - メチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メ
チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
- エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロ
ペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
ニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン)
(3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタ
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2,
1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル)
(3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン)
(3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタ
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレ
ン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3, 4 - ジメチルシクロペ
ンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジ
ルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1'
- イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル)
(3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
ロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン)

(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル)

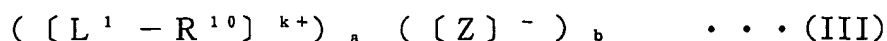
(3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ

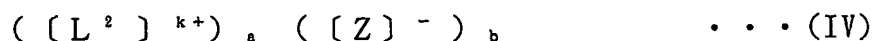
ン) (2, 1' - エチレン) (3 - メチル - 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - n - ブチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジル

コニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、
(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、
(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2' - ジフェニルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
(1, 1' - ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジフェニルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレンインデニル) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロ

リド、(1, 1' - ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2' - ジフェニルシリレン-3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジフェニルシリレン-3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン-3-トリメチルメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレンインデニル) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン-3-トリメチルメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。また、上記化合物において、(1, 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -) であってもよく、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよい。

次に、(B) 成分のうちの (B-1) 成分としては、上記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成する化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (III), (IV)





(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13} 、 C 又は $R^{14}M^3$ である。)

〔(III)，(IV)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]^-$

(ここで、 M^1 は周期律表第 5～15 族元素、好ましくは周期律表第 13～15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 7～40 のアルキルアリール基、炭素数 7～40 のアリールアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2～20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属 } M^1 \text{ の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{10} は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{13} は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{14} はテトラフェニルポルフィリン、

フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^{10}]$,
 $[L^2]$ のイオン価数で 1 ~ 3 の整数、 a は 1 以上の整数、 $b =$
 $(k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第 1 ~ 3、11 ~ 13、17
 族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第 7 ~ 12 族元素を示
 す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、ア
 ニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、
 ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、
 トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルア
 ミン、ピリジン、 p -ブロー- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニ
 トロー- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホス
 フィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホ
 スフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息
 香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルな
 どのニトリル類などを挙げることができる。

R^{10} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、
 トリチル基などを挙げることができ、 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、
 シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチル
 シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基な
 などを挙げるができる。 R^{13} の具体例としては、フェニル基、 p -
 ートリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げることができ、
 R^{14} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、
 アリル、メタリルなどを挙げるができる。また、 M^2 の具体例
 としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 などを挙
 げることができる、 M^3 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、

Znなどを挙げる事ができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 M^1 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1, G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリアルオキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, n-ブトキシ基, フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基, エチル基, n-プロピル基, イソプロピル基, n-ブチル基, イソブチル基, n-オクチル基, n-エイコシル基, フェニル基, p-トリル基, ベンジル基, 4-t-ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド, 過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$, トリフルオロ酢酸アニオン

$(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$, ヘキサフルオロアンチモンアニオン
 $(\text{SbF}_6)^-$, フルオロスルホン酸アニオン $(\text{FSO}_3)^-$, ク
 ロロスルホン酸アニオン $(\text{ClSO}_3)^-$, フルオロスルホン酸ア
 ニオン / 5-フッ化アンチモン $(\text{FSO}_3 / \text{SbF}_6)^-$, フルオ
 ロスルホン酸アニオン / 5-フッ化砒素 $(\text{FSO}_3 / \text{AsF}_6)^-$,
 トリフルオロメタンスルホン酸 / 5-フッ化アンチモン
 $(\text{CF}_3\text{SO}_3 / \text{SbF}_6)^-$ などを挙げるができる。

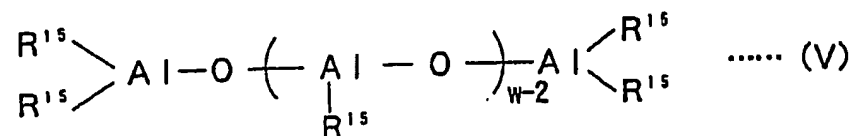
このような前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性
 の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち (B-1) 成分化合物
 の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニ
 ル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチル
 アンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル (トリ-*n*-ブチル) ア
 ンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) ア
 ンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラ
 フェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチル
 ピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラ
 フェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペ
 ンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス
 (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、
 テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニ
 ウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ-*n*-ブ
 チルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テ
 トラエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル)
 硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム、テトラキス (ペ

ンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (4-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス [ビス (3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ燐酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀な

どを挙げることができる。

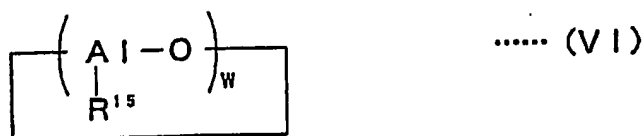
(B-1) は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (V)



(式中、 R^{15} は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常 2 ~ 50、好ましくは 2 ~ 40 の整数である。なお、各 R^{15} は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VI)



(式中、 R^{15} 及び w は前記一般式 (V) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段につ

いては特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また (B-2) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1000000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 10000 の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分 (B) としては (B-1)、(B-2) を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記 (A) 成分及び (B) 成分に加えて (C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (VII)



〔式中、 R^{18} は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1～3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分を用いて予備接触を行なうこともできる。予備接触は、(A)成分に、例えば、(B)成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(B)成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、(A)成分と(B-2)成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常-20℃～200℃、好ましくは-10℃～150℃、より好ましくは、0℃～80℃である。予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの中で特に好ましいも

のは、脂肪族炭化水素である。

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などで代表される一般式 $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^1_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{17} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2でり、かつ $x+y=$

2である。各 $R^{1'}$ 及び各 X^1 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもいてもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1ーブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2/g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

さらに、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常 $150 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ C$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)

触媒成分及び（Ｂ）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と（Ａ）成分及び／又は（Ｂ）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④（Ａ）成分又は（Ｂ）成分を担体に担持させたのち、

（Ｂ）成分又は（Ａ）成分と混合する方法、⑤（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が１～１０００ｋＨｚの超音波、好ましくは１０～５００ｋＨｚの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくと

も一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧 $\sim 2\text{ MPa}$

(gauge) 加えて、 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1分 ~ 2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、(B-1)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:50$ とするのが望ましい。(B)成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。

(B)成分〔(B-1)成分又は(B-2)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 $2\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200\text{ }\mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05\sim 10\text{ g}$ 、特に $0.1\sim 2\text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くな

ることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いる 1-ブテン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、1-ブテンを単独重合、又は 1-ブテン並びにエチレン及び／又は炭素数 3～20 の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）とを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記 (A) 成分（モル比）が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常 5 分～10 時間、反応圧力は好ましくは常圧～20 MPa (gauge) さらに好ましくは常圧～10 MPa (gauge) である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを

溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素，芳香族炭化水素，モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定) が 0.2 デシリットル/g 以上、特に 0.5 デシリットル/g 以上、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1 \sim 10000$ g、特に $10 \sim 1000$ g となるように条件を調整することが望ましい。

[3] 1-ブテン系樹脂組成物

1-ブテン系樹脂組成物は、前記 1-ブテン系重合体 [1]、前記 1-ブテン単独重合体 [a] 又は前記 1-ブテン系共重合体

[a'] に造核剤を添加してなる樹脂組成物である。一般に、1-ブテン系重合体の結晶化は、結晶核生成過程と結晶成長過程の 2 過程からなり、結晶核生成過程では、結晶化温度との温度差や分子鎖

の配向等の状態がその結晶核生成速度に影響を与えられている。特に分子鎖の吸着等を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が存在すると結晶核生成速度は著しく増大することが知られている。上記造核剤としては、結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものであればよい。結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものとしては、重合体の分子鎖の吸着過程を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が挙げられる。

上記造核剤の具体例としては、高融点ポリマー、有機カルボン酸若しくはその金属塩、芳香族スルホン酸塩若しくはその金属塩、有機リン酸化合物若しくはその金属塩、ジベンジリデンソルビトール若しくはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、アミド類、キナクリドン類、キノン類又はこれらの混合物が挙げられる。

高融点ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等のポリビニルシクロアルカン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリ 3-メチルペンテン-1、ポリ 3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシラン等が挙げられる。

金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウム等が挙げられる。

ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体としては、ジベンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-4-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-

ビス（ α -4-クロロベンジリデン）ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。また、具体的には、新日本理化（製）のゲルオールMDやゲルオールMD-R（商品名）等も挙げられる。

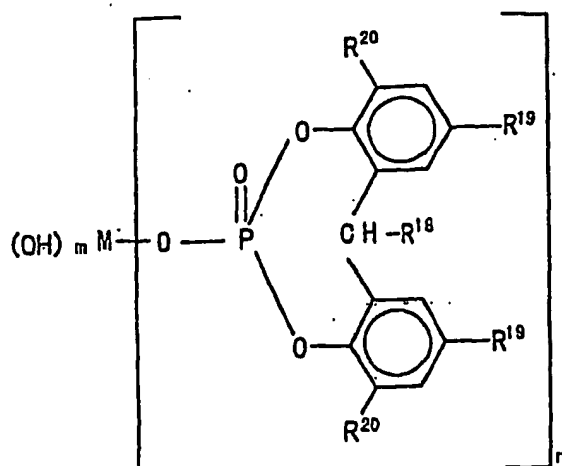
ロジン酸部分金属塩としては、荒川化学工業（製）のピンクリスタルKM1600、ピンクリスタルKM1500、ピンクリスタルKM1300（商品名）等が挙げられる。

無機微粒子としては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。

アミド化合物としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

これらの造核剤は、一種類を用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

上記1-ブテン系樹脂組成物としては、造核剤として下記一般式で示される有機リン酸金属塩及び／又はタルク等の無機微粒子を用いることが臭いの発生が少なく好ましい。この1-ブテン系樹脂組成物は食品向けの用途に好適である。



(式中、 R^{18} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛のうちのいずれかを示し、Mがアルカリ金属のときmは0を、nは1を示し、Mがアルカリ土類金属又は亜鉛のときnは1又は2を示し、nが1のときmは1を、nが2のときmは0を示し、Mがアルミニウムのときmは1を、nは2を示す。)

有機リン酸金属塩の具体例としては、アデカスタブNA-11やアデカスタブNA-21（旭電化株式会社（製））が挙げられる。

さらに、上記1-ブテン系樹脂組成物としては、造核剤として前記のタルク等の無機微粒子を用いると、フィルムに成形した場合、スリップ性にも優れ、印刷特性などの特性が向上するので好ましい。さらには、造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を用いると、透明性に優れるので好ましい。さらには、造核剤として前記のアミド化合物を用いると、剛性に優れるので好ましい。

上記１－ブテン系樹脂組成物は、１－ブテン系重合体〔１〕、前記１－ブテン単独重合体〔ａ〕又は前記１－ブテン系共重合体〔ａ′〕と造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とを、
（１）ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドする方法、
（２）単軸又は２軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練する方法、（３）造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、１－ブテン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造する方法等により製造される。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

上記造核剤の添加量は通常、１－ブテン系重合体〔１〕、前記１－ブテン単独重合体〔ａ〕又は前記１－ブテン系共重合体〔ａ′〕に対して１０ｐｐｍ以上であり、好ましくは１０～１００００ｐｐｍの範囲であり、より好ましくは１０～５０００ｐｐｍの範囲であり、さらに好ましくは１０～２５００ｐｐｍである。１０ｐｐｍ未満では成形性の改善がみられず、一方、１００００ｐｐｍを超える量を添加しても好ましい効果が増大しないことがある。

〔４〕成形体

本発明の成形体は、前記の１－ブテン系重合体〔１〕、前記１－ブテン単独重合体〔ａ〕又は前記１－ブテン系共重合体〔ａ′〕を成形して得られる成形体である。本発明の成形体は、軟質性（柔軟性とも言う）があり、弾性率が低いわりにはべたつきが少なくかつ透明性に優れているという特徴がある。

本発明の成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、架電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、

食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、透明性に優れているので、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。

本発明の成形体がフィルム、シート等の包装材料である場合、低温ヒートシール性に優れ、ヒートシール温度域が広く、優れたホットタック性を有する。さらには、ポリ塩化ビニル製フィルムと類似する引張特性を有する。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が溶融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度 50℃～300℃、金型温度 60℃以下で行うことができる。

本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等により行うことができる。

また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度 50～200℃、チルロール温度 50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率 3～7 倍、延伸温度 50～100℃

③横延伸条件

延伸倍率 6～12 倍、延伸温度 50～100℃

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギー

ーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

さらに、タルク等の無機微粒子を含むフィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含む1-ブテン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいいため、玩具、文具等の包装に好適である。

造核剤として前記のアミド化合物を含む1-ブテン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

本発明の1-ブテン系重合体、1-ブテン単独重合体、1-ブテン系共重合体は、ポリプロピレンとの相溶性に優れる。このため、本発明の重合体とポリプロピレンをブレンドすることにより、低温ヒートシール性PPフィルム等を製造可能である。また、本発明の重合体は、ポリエチレンやEVA樹脂とブレンドすることができ、このブレンドにより、フィルムやシート等の強度を制御することができる。

[5] 1-ブテン系樹脂改質剤

本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、前記の1-ブテン系重合体[1]、前記1-ブテン単独重合体[a]又は前記1-ブテン系共重合体[a']からなる樹脂改質剤である。本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、低融点で軟質性があり、べとつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができるという特徴がある。すなわち、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、前記したように1-ブテン単独重合体、1-ブテン系共重合体が特定のものであり、特にポリ1-ブテン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべとつきが少なく、相溶性に優れる。さらに、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べとつき等）の低下が少なく、透明性が高い。以上のような特徴があり、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。さらに、ヒートシール性及びホットタック性の改良剤として好適に使用することができる。

次に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における[1] 1-ブテン系重合体、[2] ポリオレフィン類、[3] ポリオレフィン系樹脂組成物、[4] ポリオレフィン系樹脂成形体及びフィルムについて順次詳しく説明する。

[1] 1-ブテン系重合体

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる1-ブテン系重合体には、1-ブテンを単独重合して得られた1-ブテン単独重合体と、1-ブテンとエチレンや炭素数3～20の α -オレフィン

(1-ブテンを除く)を共重合して得られた1-ブテン系共重合体があり、1-ブテン単独重合体が好適に用いられる。

1-ブテン系共重合体を構成する1-ブテン以外の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における1-ブテン系共重合体としては、ランダム共重合体が好ましい。また、1-ブテンから得られる構造単位が90%モル以上であることが好ましく、より好ましくは95%モル%以上であり、特に好ましくは98%モル%以上である。1-ブテンから得られる構造単位が90%未満の場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる1-ブテン系重合体は、下記の(1'')～(4'')を要件とする重合体であり、上述した1-ブテン単独重合体(III)あるいは1-ブテン系共重合体(III)と同様のものである。

(1'') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190℃で5分間溶融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - P$)が、観測されないか又は0～100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が
10,000~1,000,000

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、少なくとも実質的に融点を持つ結晶性化合物である。融点は、通常示差走査熱量計 (DSC) で観測される。本発明において、実質的に融点を持つとは、DSC 測定において結晶融解ピークを実質的に観測されることをいう。結晶融解ピークとは、例えば上記 T_m-P あるいは後述する T_m-D のことであり、少なくともいずれかの測定条件によりピークは観測される。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、上記の関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性 (柔軟性とも言う) に優れ、べたつき成分が少なく表面特性 (例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される) にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる 1-ブテン系重合体の融点 (T_m-P) は、軟質性の点から観測されないか又は $0\sim100^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $0\sim80^\circ\text{C}$ である。

なお、この 1-ブテン系重合体の融点 (T_m-P) は DSC 測定により求められる。すなわち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料 10mg を窒素雰囲気下、 190°C で 5 分間溶融した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温し、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させること

により得られた融解吸熱量を ΔH とする。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温度に測定されるピークのピークトップが融点： $T_m - P$ （℃）である。

さらに、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる1-ブテン系重合体は、融点（ $T_m - D$ ）が軟質性の点から示差走査熱量計（DSC）で0～100℃の結晶性樹脂であってもよい。 $T_m - D$ は、好ましくは0～80℃である。なお、 $T_m - D$ は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量を $\Delta H - D$ とする。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点： $T_m - D$ である。

このような1-ブテン系重合体は、上述した（1）～（4）を満たす結晶性樹脂である。

（1）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（ $T_m - D$ ）が0～100℃の結晶性樹脂

（2）立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

（3）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が4.0以下

（4）GPC法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が10,000～1,000,000

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる 1-ブテン系重合体は、DSC 測定による融解吸熱量 $\Delta H-D$ が 50 J/g 以下であると柔軟性が優れ好ましく、 10 J/g 以下であるとさらに好ましい。 $\Delta H-D$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体において、1-ブテン連鎖部の (mmmm) 分率及び

(mmrr + rmmr) 分率から得られる立体規則性指数

$\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ が、20 以下であり、好ましくは 18 以下、さらに好ましくは 15 以下である。立体規則性指数が 20 を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる。

なお、メソペンタッド分率 (mmmm) 及び異常挿入含有量

(1, 4 挿入分率) は、上述した方法と同様の方法により求めたものである。立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は、上記方法により、(mmmm)、(mmrr) 及び (rmmr) を測定した値から算出し、また、ラセミトリアッド分率 (rr) も上記方法により算出する。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に GPC 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4 以下であり、好ましくは 3.5 ~ 1.5、更に好ましくは 3.0 ~ 1.5 である。分子量分布 (M_w / M_n) が 4 を超えるとべたつきが発生することがあり、1.5 未満では成形性が悪化する可能性がある。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に GPC 法により測定した重量平均分

分子量 M_w が、10,000～1,000,000 である。重量平均分子量 M_w が 10,000 未満では、べたつきが発生することがある。また 1,000,000 を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

なお、上記の分子量分布 (M_w/M_n) は、GPC 法により、上述した装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に、DSC 測定による融解吸熱量 ΔH が 60 J/g 以下であると柔軟性が優れるので好ましく、20 J/g 以下であるとさらに好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、融解吸熱量 ΔH は前述の方法により求める。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が 0～80 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0～60 重量%、最も好ましくは 0～50 重量%である。H25 は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H25 が 80 重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、ブロッキングが起こり、2次加工性や表面特性が低下することがある。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、H25 が 0～25 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0～10 重量%である。H25 が 25 重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、ブロッキングの低下が起こり、食品用途や医療品用途には使えないこ

とがある。

H 2 5 は、1-ブテン系重合体又はポリオレフィン系樹脂組成物の重量 (W_0) ($0.9 \sim 1.1$ g) と該重合体を 200 ミリリットルのヘキサン中に、25℃、4日間以上静置後、乾燥した後の重量 (W_1) を測定し、次式により算出した重量減少率である。

$$H\ 2\ 5 = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物において好適に用いられる1-ブテン単独重合体は、メソペンタッド分率 (mmmm) が 20～90%であることが好ましく、30～85%であるとさらに好ましく、30～80%であると最も好ましい。メソペンタッド分率が 20%未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。一方、90%を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる場合がある。

また、該1-ブテン単独重合体は、 $(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることが好ましく、 $(mmmm) \leq 87 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることがさらに好ましい。この関係を満たさない場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

該1-ブテン単独重合体は1, 4挿入部分が5%以下であることが好ましい。5%を超えると、重合体の組成分布が広がるため、物性に悪影響を与える可能性があるからである。

さらに、該1-ブテン単独重合体は、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が800MPa以下であることが好ましく、500MPa以下であることがさらに好ましい。800MPaを超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

なお、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物における 1-ブテン系重合体は、上述した製造方法により製造することができる。

[2] ポリオレフィン類

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物におけるポリオレフィン類には、ポリエチレン、ポリプロピレン、炭素数 4 以上の α -オレフィンからなるポリ α -オレフィン、ポリビニルシクロアルカン、シンジオクタチックポリスチレン及びポリアルケニルシランが挙げられる。ポリプロピレンとしては、プロピレンのみの重合体であるホモポリプロピレン、例えばプロピレン-エチレンのランダムポリプロピレン、例えばプロピレン/プロピレン-エチレンのブロックポリプロピレン等があり、ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、低高密度ポリエチレン、例えばエチレン-ブテン-1、エチレン-ヘキセン-1、エチレン-オクテン-1 のような直鎖状低高密度ポリエチレン等がある。また、ポリ α -オレフィンとしては、ポリブテン-1、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(3-メチルペンテン-1)、ポリ(3-メチルブテン-1) 等がある。ポリビニルシクロアルカンとしては、好ましくはポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等がある。またポリアルケニルシランとしては、アルケニル基の炭素数が 2 ~ 20 のもの、具体的にはビニルシラン、ブテンシラン、アリルシランなどがある。

これらの中で相溶性の観点からポリプロピレン、ポリエチレン及びポリ α -オレフィンが好ましく、耐熱性と柔軟性の観点からポリプロピレンが更に好ましい。

本発明におけるポリオレフィン類の重量平均分子量は、実用性の観点から 1-ブテン系重合体と同様に、通常 10,000 ~ 1,000,000 である。

〔 3 〕 ポリオレフィン系樹脂組成物

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は前記の 1-ブテン系重合体〔 I 〕 1～99 重量%とポリオレフィン類〔 I I 〕 99～1 重量%からなるものであり、1-ブテン系重合体〔 I 〕 /ポリオレフィン類〔 I I 〕 の好ましい質量比は 10 / 90 ～ 90 / 10、更に好ましい質量比は 10 / 90 ～ 60 / 40 である。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法としては、前記の 1-ブテン重合体とポリオレフィン類をブレンドする方法が挙げられる。ブレンドする方法に混練機を用いて混練するパウダースブレンド法が挙げられる。混練機としては、バンバリーミキサーや 2 軸混練機等が挙げられる。また、重合反応槽内でブレンドするリアクターブレンド法であってもよい。各成分が十分にブレンドされるリアクターブレンド法が好ましい。このリアクターブレンド法としては、2 以上の重合工程を経る多段重合法或いは 2 以上の遷移金属化合物からなる共触媒を用いる重合方法（マルチステージ重合ともいう）が挙げられる。

多段重合法としては、少なくとも 1-ブテン系重合体を製造する工程、すなわち、少なくとも低規則性メタロセン触媒を用いる重合工程を経る重合方法が挙げられる。低規則性メタロセン触媒とは、前記の 1-ブテン系重合体を与えるメタロセン触媒をいう。具体的には、1-ブテン系重合体の製造用触媒として例示した触媒が挙げられる。

また、多段重合法としては、例えば、高活性担持型のチーグラータッタ触媒と低規則性メタロセン触媒を用いる多段逐次重合法や、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒を用いる多段逐次重合法なども挙げられる。

高活性担持型のチーグラ－・ナッタ触媒としては、メソペンタッド分率（mmmm）が60モル％を超えるポリプロピレンを与える高活性担持型のチーグラ－・ナッタ触媒が好ましく、具体的には前記に例示したものが挙げられる。高規則性メタロセン触媒とは、メソペンタッド分率（mmmm）が60モル％を超えるポリプロピレンを与えるメタロセン触媒である。高規則性メタロセン触媒としては、前記したように、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

また、共触媒を用いる重合方法としては、少なくとも1成分が低規則性メタロセン触媒からなる共触媒を用いる重合方法が挙げられる。例えば、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒からなる共触媒を用いる重合方法が挙げられる。共触媒は担持されていてもよい。例えば、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒を担体に担持して得られる共担持触媒を用いる重合方法などが挙げられる。低規則性メタロセン触媒としては、前記の1-ブテン系重合体を与えるメタロセン触媒が挙げられる。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法としては共触媒を用いる重合方法が挙げられる。この場合、共担持触媒を用いる重合方法が特に好ましい。

[4] ポリオレフィン系樹脂成形体

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体は、前記のポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られる成形体である。本発明の成形体は、べたつきが少なく、軟質性（柔軟性とも言う）があり、低温衝撃性に優れているという特徴がある。

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、ケース、ボックス、化粧箱等が挙げられる。

柔軟性の指標である弾性率は、好ましくは 800 MPa 以下である。弾性率が 800 MPa を超えると柔軟性が無くなり、耐衝撃性が低下する。なお、弾性率の下限は 6 MPa であり、 6 MPa 未満ではべたつきが発生する可能性がある。

また、低温衝撃性の指標である -5°C でのアイゾット衝撃強度（ノッチ付）は、 3 kJ/m^2 以上、好ましくは 5 kJ/m^2 以上である

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体がフィルム、シート等の包装材料である場合、低温ヒートシール性に優れ、ヒートシール温度域が広く、優れたホットタック性を有する。さらには、ポリ塩化ビニル製フィルムと類似する引張特性を有する。

本発明のポリオレフィン系樹脂フィルム（シートを含む）の厚さは通常 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{ cm}$ であり、該フィルムの弾性率 T_M は 5 MPa 以上である。フィルム弾性率 T_M が 5 MPa 未満では、べたつき易い。

フィルム弾性率 T_M (MPa) とヒートシール温度 HST ($^\circ\text{C}$) の関係は、 $T_M \geq 12.5 \times HST - 1100$ 、好ましくは $T_M \geq$

$12.5 \times HST - 1050$ 、さらに好ましくは $TM \geq 12.5 \times HST - 1000$ である。 TM と HST の関係が該範囲を外れた場合には、二次加工速度が低下する。

フィルム弾性率 TM (MPa) とフィルムの融点 TmF (°C) との関係は、 $TM \leq 17 \times TmF - 1600$ 、好ましくは $TM \leq 17 \times TmF - 1650$ 、さらに好ましくは $TM \leq 17 \times TmF - 1700$ 、最も好ましくは $TM \leq 17 \times TmF - 1750$ である。 $TM > 17 \times TmF - 1600$ の時には耐熱性と柔軟性のバランスが悪くなる。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、金型温度 60°C 以下で行うことができる。

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等により行うことができる。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムは延伸してもしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、チルロール温度 50°C 以下

②縦延伸条件

延伸倍率 $3 \sim 7$ 倍、延伸温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$

③横延伸条件

延伸倍率 6 ～ 1 2 倍、延伸温度 5 0 ～ 1 0 0 °C

また、本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

さらに、タルク等の無機微粒子を含む本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

本発明によるポリオレフィン系樹脂組成物で多層フィルムを製造することもできる。ポリオレフィン系樹脂多層積層体を製造する方法は特に制限がなく、例えば、溶融共押出し成形法により製造する方法が挙げられる。なかでも、大型成形機により高速成形が実施できるTダイキャスト成形法が特に好ましい。引取速度は通常 5 0 m / m i n 又はこれ以上に高速製膜条件であってもよい。多層積層体の厚みは特に制限はないが、通常 1 0 ～ 5 0 0 0 μ m 程度である。

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体（プレス成形）は、柔軟性と低温衝撃性に優れており、また本発明のポリオレフィン系樹脂フィルムは、低温ヒートシール性、ヒートシール性とアンチブロッキング性に優れている。

以下、本発明の 1 - ブテン系樹脂組成物における [1] 1 - ブテ

ン系重合体、〔２〕１－ブテン系重合体の製造方法、〔３〕１－ブテン系樹脂組成物及び〔４〕成形体について順次詳しく説明する。

〔１〕１－ブテン系重合体

本発明の１－ブテン系樹脂組成物で用いられる１－ブテン系重合体には、１－ブテンを単独重合して得られた１－ブテン単独重合体と、１－ブテンとエチレンや炭素数３～２０の α -オレフィン（１－ブテンを除く）を共重合して得られた１－ブテン系共重合体があり、１－ブテン単独重合体が好適に用いられる。

１－ブテン系共重合体を構成する１－ブテン以外の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ペンテン、４－メチル１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセンなどが挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明の１－ブテン系樹脂組成物における１－ブテン系共重合体としては、ランダム共重合体が好ましい。また、１－ブテンから得られる構造単位が９０％モル以上であることが好ましく、より好ましくは９５モル％以上であり、特に好ましくは９８モル％以上である。１－ブテンから得られる構造単位が９０モル％未満の場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

本発明の１－ブテン系樹脂組成物で用いられる１－ブテン系重合体は、下記の（１'）～（４'）又は（５）～（６）を要件とする重合体であり、上述した１－ブテン単独重合体（III）若しくは１－ブテン系共重合体（III）又は１－ブテン単独重合体（IV）若しくは１－ブテン系共重合体（IV）と同様のものである。

（１'）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下

190℃で5分間溶融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、
-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより
得られた融解吸熱カーブの最も高温度に観測されるピークのピーク
トップとして定義される融点（ $T_m P$ ）が、観測されないか又は0
～100℃の結晶性樹脂

（2''）立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$
が20以下

（3''）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により
測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が4.0以下

（4''）GPC法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が
10,000～1,000,000

（5）1-ブテン単独重合体、或いは1-ブテンとエチレン及び/
又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）
を共重合して得られた1-ブテン系共重合体であって、1-ブテン
に由来する構造単位が90モル%以上

（6）190℃で5分間溶融させ、氷水にて急冷固化した後、室温
にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結
晶分率（CII）が50%以下

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、
少なくとも実質的に融点を持つ結晶性化合物である。融点（ $T_m - P$ ）は、通常、示差走査型熱量計（DSC）で観測される。本発明
において、実質的に融点を持つとは、DSC測定において結晶融解
ピークを実質的に観測されることをいう。結晶融解ピークとは、例
えば上記 $T_m - P$ あるいは後述する $T_m - D$ のことであり、少なく
ともいずれかの測定条件によりピークは観測される。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、

上記の関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明の１－ブテン系樹脂組成物で用いられる１－ブテン系重合体は、軟質性の点から融点（ $T_m - P$ ）が観測されないか、もしくは融点（ $T_m - P$ ）が $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが必要である。

なお、この１－ブテン系重合体の融点（ $T_m - P$ ）は DSC 測定により求められる。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、あらかじめ試料 10 mg を窒素雰囲気下、 190°C で 5 分間溶融した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温させることにより得られる結晶化発熱量を ΔH_c とする。さらに、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる吸熱量を ΔH とし、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点（ $T_m - P$ ）とする。

さらに、本発明の１－ブテン系樹脂組成物で用いられる１－ブテン系重合体は、融点（ $T_m - D$ ）が軟質性の点から示差走査型熱量計（DSC）で $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の結晶性樹脂であってもよい。 $T_m - D$ は、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ である。なお、 $T_m - D$ は DSC 測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる

融解吸熱量を $\Delta H - D$ とする。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点 ($T_m - D$) である。

このような 1-ブテン系重合体は、上述した (1) ~ (4) を満たす結晶性樹脂である。

(1) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ($T_m - D$) が $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の結晶性樹脂

(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4.0 以下

(4) GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が $10,000 \sim 1,000,000$

本発明の 1-ブテン系樹脂組成物で用いられる 1-ブテン系重合体は、DSC 測定による融解吸熱量 $\Delta H - D$ が 50 J/g 以下であると柔軟性が優れ好ましく、 10 J/g 以下であるとさらに好ましい。 $\Delta H - D$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

また、本発明の 1-ブテン系樹脂組成物で用いられる 1-ブテン単独重合体において、1-ブテン連鎖部の (mmmm) 分率及び (mmrr + rmmr) 分率から得られる立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が、20 以下であり、好ましくは 18 以下、更に好ましくは 15 以下である。立体規則性

指数が20を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる。

なお、メソペンタッド分率（ $m m m m$ ）及び異常挿入含有量（1，4挿入分率）は、上述した方法と同様の方法により求めたものである。立体規則性指数 $\{ (m m m m) / (m m r r + r m m r) \}$ は、上記方法により、（ $m m m m$ ）、（ $m m r r$ ）及び（ $r m m r$ ）を測定した値から算出し、また、ラセミトリアド分率（ $r r$ ）も上記方法により算出する。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が4以下であり、好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。分子量分布（ M_w / M_n ）が4を超えるとべたつきが発生することがある。

また、本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した重量平均分子量が、10,000～1,000,000、好適には100,000～1,000,000である。 M_w が10,000未満では、べたつきが発生することがある。また1,000,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

なお、上記の分子量分布（ M_w / M_n ）は、GPC法により、上述した装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が50 J/g以下であると柔軟性が優れるので好ましく、20 J/g以下である

とさらに好ましい。ΔHは、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、ΔHは前述の方法により求める。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体は、メソペンタッド分率(mmm)が20～90%であることが好ましく、30～85%であるとさらに好ましく、30～80%であると最も好ましい。メソペンタッド分率が20%未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。一方、90%を超えると、柔軟性の低下、低温ヒートシール性の低下、ホットタック性の低下が生じる場合がある。

また、本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン単体重合体は、 $(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることが好ましく、 $(mmmm) \leq 87 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしているとさらに好ましい。この関係を満たさない場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物における1-ブテン系重合体又は、1-ブテン系樹脂組成物は、25℃のヘキサンに溶出する分量(H25)が0～80重量%である。好ましくは0～60重量%、特に好ましくは0～50重量%である。H25は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H25が80重量%を超えると、べたつき成分の量が多く、ブロッキングの低下が起こり、食品用途や医療品用途に使えないことがある。

なお、H25とは、1-ブテン系重合体又は1-ブテン系樹脂組成物の重量(W₀) (0.9～1.1g)と該重合体を200ミリ

リットルのヘキサン中に、25℃、4日間以上静置後、乾燥した後の重量（ W_1 ）を測定し、次式により計算して求めた重量減少率である。

$$W_{25} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

要件（5）～（6）の場合、すなわち1-ブテン単独重合体、或いは1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）を共重合して得られた1-ブテン系共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が90モル％以上である場合については、190℃にて5分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結晶分率（CII）が50％以下であることを要し、好ましくは20％以下、より好ましくは0％である。なお、II型結晶分率（CII）は、上述した方法により求めた。

また、要件（5）～（6）の場合、GPC法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が10,000～1,000,000であることが好ましい。より好ましくは100,000～1,000,000、さらに好ましくは、100,000～500,000である。 M_w が10,000未満では、べたつきが発生することがある。また1,000,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 M_w ／ M_n 及び M_w の測定方法は前記と同様である。

〔2〕 1-ブテン系重合体の製造方法

上述した製造方法により製造することができる。

〔3〕 1-ブテン系樹脂組成物

1-ブテン系重合体に造核剤を添加することによって1-ブテン系樹脂組成物が得られる。

一般に、1-ブテン系重合体の結晶化は、結晶核生成過程と結晶成長過程の2過程からなり、結晶核生成過程では、結晶化温度との温度差や分子鎖の配向等の状態がその結晶核生成速度に影響を与えている。特に分子鎖の吸着等を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が存在すると結晶核生成速度は著しく増大することが知られている。上記造核剤としては、結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものであればよい。結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものとしては、重合体の分子鎖の吸着過程を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が挙げられる。

上記造核剤の具体例としては、上述したものと同様のものが挙げられる。造核剤としてアミド化合物を含む1-ブテン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。アミド化合物としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

上記造核剤の添加量は、上述したように、通常、1-ブテン系重合体に対して10ppm以上であり、好ましくは50～3000ppmの範囲である。10ppm未満では成形性の改善がみられず、一方、造核剤の添加量を多くしてもそれに見合う効果が得られないことがある。

また、造核剤の種類にもよるが、一般に1-ブテン系重合体組成物の透明性、耐衝撃性の観点から、造核剤の添加量は、1000ppm以下、更には500ppm以下とするのが特に好ましい。より具体的な添加量として、ソルビドール系造核剤として、ジベンジリデンソルビトールでは、3000ppm以下、更には1500ppm以下、特に500ppm以下とするのが好ましい。ビス(p

メチルベンジリデン) ソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン) ソルビトールでは1200ppm以下、更には600ppm以下、特には300ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸金属塩である有機リン酸Na塩では500ppm以下、更には250ppm以下、特には125ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸Al塩では、1900ppm以下、更には1500ppm以下、特には500ppm以下とするのが好ましい。タルクとして、浅田製粉社製、タルクMMRでは、4000ppm以下、更には2000ppm以下、特には1000ppm以下とするのが好ましい。アミド系化合物として、新日本理化社製、エヌジェスターNU-100では、3000ppm以下、更には1500ppm以下、特には500ppm以下とするのが好ましい。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物は、上述した方法と同様の製造方法により製造される。すなわち、1-ブテン系重合体と上記の造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とを、(1)ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドする方法、(2)単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練する方法、(3)造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、1-ブテン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造する方法等により製造される。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

また、本発明の1-ブテン系樹脂組成物は、融点 T_m ($^{\circ}\text{C}$)と結晶化時間 t (min)の関係が、 $0 \leq T_m \leq 100$ で、 $t \leq 40 - 0.34 \times T_m$ を満たすことが好ましく、 $t \leq 35 - 0.34 \times T_m$ を満たすことが更に好ましい。 $t \leq 40 - 0.34 \times T$

m Cを満たさない場合には、融点と結晶化時間のバランスが悪く、特にヒートシーラ、ホットタックなどの二次加工性が悪化する。

さらに、本発明の1-ブテン系樹脂組成物は、1-ブテン系樹脂組成物の融点 T_{mC} (°C) 及び結晶化時間 t (min) と1-ブテン系重合体の融点 T_{mP} (°C) 及び結晶化時間 t_P (min) の関係が、 $T_{mC} - T_{mP} \leq 8$ 及び $t - t_P \leq -4$ を満たすことが好ましく、 $T_{mC} - T_{mP} \leq 4$ 及び $t - t_P \leq -6$ を満たすことが更に好ましい。また、 $T_{mC} - T_{mP} \leq 2$ 及び $t - t_P \leq -8$ を満たすことがより好ましい。この関係は造核剤添加効果による融点上昇に由来する二次加工性の悪化と、結晶化速度の向上による成形性のバランスを表している。

[4] 成形体

前記の1-ブテン系樹脂組成物を成形して得られる成形体は、透明性、柔軟性に優れ、結晶安定化速度が大きいという特徴がある。

成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、ケース、ボックス、化粧箱等が挙げられる。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 60°C 以下で行うことができる。

本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等によ

り行うことができる。

また、本発明の１－ブテン系樹脂組成物を成形して得られたフィルムは、延伸してもしなくともよい。延伸する場合は、２軸延伸が好ましい。２軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度 50 ～ 200℃、チルロール温度 50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率 3 ～ 7 倍、延伸温度 50 ～ 100℃

③横延伸条件

延伸倍率 6 ～ 12 倍、延伸温度 50 ～ 100℃

また、本発明の１－ブテン系樹脂組成物を成形して得られたフィルムは、必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

本発明の１－ブテン系樹脂組成物を成形して得られたフィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

さらに、タルク等の無機微粒子を含む該フィルムは、スリッパ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

また、本発明による１－ブテン系樹脂組成物で多層フィルムを製

造することもできる。1-ブテン系樹脂多層積層体を製造する方法は特に制限がなく、例えば、熔融共押出し成形法により製造する方法が挙げられる。なかでも、大型成形機により高速成形が実施できるTダイキャスト成形法が特に好ましい。引取速度は通常50 m/min又はこれ以上に高速製膜条件であってもよい。多層積層体の厚みは特に制限はないが、通常10～5000 μ m程度である。

本発明の1-ブテン系樹脂組成物の成形体（プレス成形）は、透明性、柔軟性に優れ、結晶安定化速度が向上しており、また本発明の1-ブテン系樹脂組成物のフィルムは、低温ヒートシール性、ヒートシール性とアンチブロッキング性に優れている。

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

第1表における重合体の樹脂特性及び物性の評価方法は以下とおりである。

(1) メソペンタッド分率、ラセミトリアッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(3) コモノマーの含量及びランダム性指数Rの測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) H₂5の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(5) DSC測定（融点： T_m の測定）

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、示差走

査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 220℃で3分間熔融した後、10℃/分で-40℃まで降温後、さらに、-40℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を ΔH とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点： T_m とした。

（6）DSC測定（融点： T_m-P 及び T_m-D の測定）

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温後、さらに、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を $\Delta H-P$ とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点： T_m-P とした。

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を $\Delta H-D$ とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点： T_m-D とした。

（7）引張弾性率の測定

重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠した引張試験により以下の条件で測定した。

・クロスヘッド速度：50 mm/min

（8）内部ヘイズ

重合体をプレス成形して15 cm×15 cm×1 mmの試験片を作成し、JIS K-7105に準拠した試験により測定した。

(9) II型結晶分率 (C II) の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

第2表及び製造例2, 3における1-ブテン系重合体の樹脂特性及びポリオレフィン系樹脂成形体の物性の評価方法は以下のとおりである。

(1-ブテン系重合体の樹脂特性)

(1) メソペンタッド分率、ラセミトリアッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(3) H₂5 の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) DSC測定 (融点: T_m-P 及び T_m-D の測定、融解吸熱量: ΔH 及び $\Delta H-D$ の測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料 10 mg を窒素雰囲気下、190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量を ΔH とした。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温度に測定されるピークのピークトップを融点: T_m-P (℃) とした。

また、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量を $\Delta H-D$ とした。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観

測されるピークのピークトップを融点： $T_m - D$ とした。

(プレス成形体の物性評価)

(5) 引張弾性率

樹脂組成物のペレットをプレス成形して試験片を作成し、J I S K - 7 1 1 3 に準拠した以下に示す条件で測定した。

- ・試験片 (2号ダンベル) 厚み：1 mm
- ・クロスヘッド速度：5 0 mm / m i n
- ・ロードセル：1 0 0 k g

(6) アイゾット衝撃強度

上記引張弾性率で用いたものと同様の試験片を用い、J I S K 7 1 1 0 に準拠した試験方法により 2 3 °C で測定した。

(7) H 2 5 の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(フィルムの物性評価)

(8) 引張弾性率

J I S K - 7 1 2 7 に準拠し、以下に示す条件で引張試験により測定した。

- ・クロスヘッド速度：5 0 0 mm / m i n
- ・ロードセル：1 5 k g
- ・測定方向：マシン方向 (M D 方向)

(9) 融点 ($T_m F$)

D S C 測定法により測定した。すなわち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, D S C - 7) を用い、あらかじめ試料 1 0 m g を窒素雰囲気下、1 9 0 °C で 5 分間溶融した後、5 °C / 分で - 1 0 °C まで降温する。さらに、- 1 0 °C で 5 分間保持した後、1 0 °C / 分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も

高温度に測定されるピークのピークトップを融点： $T_m F$ （℃）とした。

（１０）ヒートシール温度

J I S Z - 1 7 0 7 に準拠して測定した。融着条件を以下に示す。なおヒートシールバーの温度は表面温度計により較正されている。シール後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剝離速度を $200\text{ mm} / \text{分}$ にして T 型剝離法で剝離強度を測定した。ヒートシール温度は剝離強度が $300\text{ g} / 15\text{ mm}$ になる温度をシール温度－剝離強度曲線から計算して求めた。

- ・シール時間：2 秒間
- ・シール面積： $15 \times 10\text{ mm}$
- ・シール圧力： 0.52 MPa
- ・シール温度：ヒートシール温度を内挿できるように数点を測定

（１１）アンチブロッキング性

二枚のフィルムについて、一枚の金属ロール面ともう一枚の反金属ロールとを以下の密着条件にて密着させ、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の治具にそれぞれを固定し、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 面積における剝離強度を、以下の引剝試験により測定した。剝離強度が小さいほど、アンチブロッキング性が優れている。

- ・密着条件：温度 60°C 、3 時間
荷重 $36\text{ g} / \text{cm}^2$ 、面積 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$
- ・引剝試験：テストスピード： $20\text{ mm} / \text{min}$ 、
ロードセル： 2 kg

（１２）内部ヘイズ

表面の錯乱を除去するために、試験フィルム表面にシリコンオ

イル（信越シリコン社製，KF56）を塗布した後、JIS K-7105に準拠した試験により測定した。

第3表における1-ブテン系重合体及び1-ブテン系樹脂組成物の樹脂特性と、成形体の物性の評価方法は以下のとおりである。

（樹脂特性）

（1）メソペンタッド分率、ラセミトリアッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数

明細書本文中に記載した方法により測定した。

（2）重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）

明細書本文中に記載した方法により測定した。

（3）DSC測定

（3-1）1-ブテン系重合体のDSC測定

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温させることにより得られる結晶化発熱量を ΔH_c とした。また、このとき得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度 T_c （℃）とした。さらに、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる吸熱量を ΔH とした。このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点（ T_mP ）とした。

（3-2）1-ブテン系樹脂組成物のDSC測定

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温させることにより得られる結晶化発熱量を ΔH_c とした。また、このとき得られる結晶化発熱カ

ープの最大ピークのピークトップを結晶化温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) とした。
さらに、 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる吸熱量を ΔH とした。このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点 ($T_m C$) とした。

(4) 結晶化時間

(4-1) 1-ブテン系重合体の結晶化時間

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料 10 mg を窒素雰囲気下 190°C で5分間熔融した後、急速に 25°C まで降温し、 25°C に保持した。この時点より結晶化発熱ピークが得られるまでの時間を結晶化時間 (t_P) とした。

(4-2) 1-ブテン系樹脂組成物の結晶化時間

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料 10 mg を窒素雰囲気下 190°C で5分間熔融した後、急速に 25°C まで降温し、 25°C に保持した。この時点より結晶化発熱ピークが得られるまでの時間を結晶化時間 (t) とした。

(5) II型結晶分率 (C_{II})

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(プレス成形体の物性評価)

(5) 引張弾性率

樹脂組成物のペレットをプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠した以下に示す条件で測定した。

・クロスヘッド速度: $50\text{ mm}/\text{min}$

(6) 内部ヘイズ

J I S K - 7 1 0 5 に準拠した試験により測定した。

実施例 1

①触媒調製

(1) 2-クロロジメチルシリルインデンの製造

窒素気流下、1 リットルの三つ口フラスコに T H F (テトラヒドロフラン) 5 0 ミリリットルとマグネシウム 2 . 5 g (4 1 ミリモル) を加え、ここに 1 , 2 -ジブロモエタン 0 . 1 ミリリットルを加えて 3 0 分間攪拌し、マグネシウムを活性化した。攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに T H F 5 0 ミリリットルを添加した。ここに 2 -ブロモインデン 5 . 0 g (2 5 . 6 ミリモル) の T H F (2 0 0 ミリリットル) 溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において 2 時間攪拌した後、 -78°C に冷却し、ジクロロジメチルシラン 3 . 1 ミリリットル (2 5 . 6 ミリモル) の T H F (1 0 0 ミリリットル) 溶液を 1 時間かけて滴下し、1 5 時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をヘキサン 2 0 0 ミリリットルで抽出した後、溶媒を留去することにより、2-クロロジメチルシリルインデン 6 . 6 g (2 4 . 2 ミリリモル) を得た (収率 9 4 %) 。

(2) (1 , 2' -ジメチルシリレン) (2 , 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデン) の製造

窒素気流下、1 リットルの三つ口フラスコに T H F 4 0 0 ミリリットルと 2-クロロジメチルシリルインデン 8 g を加え、 -78°C に冷却した。この溶液へ、 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ の T H F 溶液 (1 . 0 モル / リットル) を 3 8 . 5 ミリリットル (3 8 . 5 ミリモル) 滴下した。室温において 1 5 時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン 3 0 0 ミリリットルで抽出した。溶媒を留去することにより、(1 , 2' -ジメチルシリレン) (2 , 1' -ジメチルシリレ

ン)ービス(インデン)を2.0 g (6.4ミリモル)得た(収率33.4%)。

(3)(1, 2'ージメチルシリレン)(2, 1'ージメチルシリレン)ービス(インデニル)ジルコニウムジクロライドの製造

シュレンク瓶に(1, 2'ージメチルシリレン)(2, 1'ージメチルシリレン)ービス(インデン)を2.2 g (6.4ミリモル), エーテル100ミリリットルを入れ、-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム(ヘキサン溶液: 1.6モル/リットル)を9.6ミリリットル(15.4ミリモル)加えた後、室温において12時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20ミリリットルで洗浄することにより、リチウム塩を得た。得られたリチウム塩をトルエン100ミリリットルに溶解し、また、上記とは別のシュレンク瓶に四塩化ジルコニウム1.5 g (6.4ミリモル)とトルエン100ミリリットルを加えた。500ミリリットルの三口フラスコにトルエン100ミリリットルを加え、0℃に冷却し、攪拌しながら、ここに上記リチウム塩及び四塩化ジルコニウムの等量を、キャヌラーを用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において一晩攪拌した。溶液をろ過し、ろ液の溶媒を留去した。得られた固体をジクロロメタンにより再結晶することにより、(1, 2'ージメチルシリレン)(2, 1'ージメチルシリレン)ービス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを1.2 g (2.4ミリモル)得た(収率37%)。

このものの¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.85, 1.08 (6H, s), 7.11 (2H, s), 7.2-7.7 (8H, m)

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレープに、1-ブテン 200 ミリリットル、メチルアルミノキサラン 5 ミリモルを加え、さらに水素 0.1 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 65 °C にした後、①で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを 5 マイクロモル加え 15 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン単独重合体を 65 g 得た。

得られた 1-ブテン単独重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{(mmmm)/(mmrr + rmmr)\}$ 、ラセミトリアッド分率 (rr)、異常挿入量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 (T_m) 及び融解吸熱量 (ΔH) を測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 2

①触媒調製

(1) (1, 2'-SiMe₂) (2, 1'-SiMe₂) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムクロライドの製造

窒素気流下、200 ミリリットルのシュレンク瓶にエーテル 50 ミリリットルと (1, 2'-SiMe₂) (2, 1'-SiMe₂) ビス(インデン) 3.5 g (10.2 mmol) を加える。ここに、-78 °C で n-ブチルリチウム (n-BuLi) のヘキサン溶液 (1.60 M、12.8 ミリリットル) を滴下した。室温で 8 時間接拌した後溶媒を留去し、得られた固体を減圧乾燥することにより白色固体 5.0 g を得た。この固体を THF 50 ミリリットルに溶解させ、ここへヨードメチルトリメチルシラン 1.4 ミリリットル

を室温で滴下した。水10ミリリットルを加え、有機相をエーテル50ミリリットルで抽出した。有機相を乾燥し溶媒を留去した。ここへエーテル50ミリリットルを加え、 -78°C で $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液(1.60M、12.4ミリリットル)を滴下した。室温に上げ3時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン30ミリリットルで洗浄した後減圧乾燥した。この白色固体5.11gをトルエン50ミリリットルに混濁させ、別のシュレンク中でトルエン10ミリリットルに懸濁した四塩化ジルコニウム2.0g(8.6mmol)を添加した。室温で12時間攪拌後溶媒を留去し、残さをヘキサン50ミリリットルで洗浄した。残さをジクロロメタン30ミリリットルから再結晶化させることにより黄色微結晶1.2gを得た(収率25%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、 CDCl_3) : δ - 0.09 (s、 $-\text{SiMe}_3$ 、9H) ; 0.89、0.86、1.03、1.06 (s、 $-\text{Me}_2\text{Si}-$ 、12H) ; 2.20、2.65 (d、 $-\text{CH}_2-$ 、2H) ; 6.99 (s、CH、1H) ; 7.0-7.8 (m、ArH、8H)

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、1-ブテン200ミリリットル、メチルアルミノキサン5ミリモルを加え、さらに水素0.1MPa導入した。攪拌しながら温度を 55°C にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライドを5マイクロモル加え30分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン単独重合体を43g得た。

得られた1-ブテン単独重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ 、ラセミトリアッド分率 (rr)、異常挿入量、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn)、融点 (Tm) 及び融解吸熱量 (ΔH) を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例 1

①マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルのかきまぜ機付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約2430g、ヨウ素16g及び金属マグネシウム160gを仕込み、かきまぜながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

②固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積5リットルのガラス製反応器に、上記①で得られたマグネシウム化合物 (粉砕していないもの) 160g、精製ヘプタン80ミリリットル、四塩化ケイ素24ミリリットル及びフタル酸ジエチル23ミリリットルを仕込み、系内を80℃に保ち、かきまぜながら四塩化チタン770ミリリットルを加えて110℃で2時間反応させたのち、固体成分を分離して90℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン1220ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分 (A) を得た。

③重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、1-ブテン200ミ

リリットル、トリエチルアルミニウム 2 ミリモル、シネオール 0.25 ミリモルを加え、さらに水素 0.1 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 70 °C にした後、固体触媒成分 (A) を Ti 濃度で 5 マイクロモル加え 60 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系共重合体を 27 g 得た。

得られた 1-ブテン単独重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{(mmmm)/(mmrr + rmmr)\}$ 、ラセミトリアッド分率 (rr)、異常挿入量、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn)、融点 (Tm・Tm-P)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H-P$)、引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を表 1 に示す。

実施例 3

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレープに、1-ブテン 200 ミリリットル、メチルアルミノキサラン 10 ミリモルを加え、攪拌しながら温度を 50 °C にした後、①で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを 10 マイクロモル加え 60 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン単独重合体を 7 g 得た。

得られた 1-ブテン単独重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{(mmmm)/(mmmm)\}$

($m m r r + r m m r$) }、ラセミトリアッド分率 ($r r$)、異常挿入量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 ($T_m \cdot T_m - P$)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H - P$)、引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を表 1 に示す。

実施例 4

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレープに、1 -ブテン 200 ミリリットル、メチルアルミノキサン 10 ミリモルを加え、さらに水素 0.1 MPa 及びエチレン 0.1 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 50 °C にした後、①で得られた (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを 10 マイクロモル加え 60 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1 -ブテン系共重合体を 20 g 得た。

得られた 1 -ブテン系共重合体について、上記方法により立体規則性指数、エチレン単位含有量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 (T_m) 及び融解吸熱量 (ΔH) を測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 5

①触媒調製

(1) (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウ

ムジクロライドの製造

シュレンク瓶に(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)のリチウム塩の3.0 g (6.97 mmol)をTHF 50ミリリットルに溶解し-78℃に冷却し、ヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル(14.2 mmol)をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル50ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.88 mmol)を得た(収率84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.88 mmol)とエーテル50ミリリットルを入れた。-78℃に冷却しn-BuLiのヘキサン溶液(1.54 M、7.6ミリリットル(1.7 mmol))を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06 g (5.07 mmol)を得た(収率73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz、THF- d_6) による測定の結果は、 δ 0.04 (s、18 H、トリメチルシリル) ; 0.48 (s、12 H、ジメチルシリレン) ; 1.10 (t、6 H、メチル) ; 2.59 (s、4 H、メチレン) ; 3.38 (q、4 H、メチレン)、6.2-7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに

溶解して、 -78°C に冷却し、ここへ予め -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残さをジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た (収率 26%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.0 (s, 18 H , トリメチルシリル); 1.02 , 1.12 (s, 12 H , ジメチルシリレン); 2.51 (dd, 4 H , メチレン); $7.1-7.6$ (m, 8 H , Ar-H) であった。

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、1-ブテン 200 mL 、メチルアルミノキサラン 1 mmol を加え、さらに水素 0.03 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 50°C にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを $1\text{ }\mu\text{mol}$ 加え 20 分間 重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系共重合体を 2.1 g 得た。

得られた1-ブテン系共重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{(mmmm)/(mmrr + rmmr)\}$ 、ラセミトリアッド分率 (rr)、異常挿入量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 ($T_m \cdot T_m - P$)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H - P$)、引張弾性

率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第1表に示す。

実施例 6

実施例 1 で得られた 1-ブテン単独重合体 20 重量部及び出光石油化学社製ポリプロピレン樹脂 (J 2 0 0 0 G P) 90 重量部を単軸押出機 (塚田樹機制作所製: T L C 3 5 - 2 0 型) にて押出造粒し、ペレットを得た。

得られたペレットについて、上記方法により引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第1表に示す。第1表に示したように、後述する比較例 2 と比べて引張弾性率が低下しており、柔軟性の改質剤としての効果が示されている。

比較例 2

出光石油化学社製ポリプロピレン樹脂 (J 2 0 0 0 G P) について、上記方法により引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第1表に示す。

実施例 7

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ミリリットル、1-ブテン 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルを加え、さらに水素 0.03 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 60 °C にした後、メチルアルモノキサン 0.5 ミリモル加え、さらに①で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメ

チルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.5 マイクロモル加え 30 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系重合体を 36 g 得た。

得られた 1-ブテン系重合体について、上記方法によりメソペンタッド分率 (mmmm)、立体規則性指数 $\{(mmmm) / (mmrr + rmmr)\}$ 、ラセミトリアッド分率 (rr)、異常挿入量、R 値、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w / M_n)、融点 ($T_m \cdot T_m - D \cdot T_m - P$)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H - D \cdot \Delta H - P$)、引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 8

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレープに、ヘプタン 200 ミリリットル、1-ブテン 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルを加え、さらに水素 0.03 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 60 °C にし、プロピレンを導入し、全圧 0.2 MPa で連続的に供給した。次に、メチルアルモノキサン 0.5 ミリモル加え、さらに、①で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.5 マイクロモル加え 30 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系共重合体を 21 g 得た。

得られた 1-ブテン系共重合体について、上記方法により、モノマーの含量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 ($T_m \cdot T_m-D \cdot T_m-P$)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H-D \cdot \Delta H-P$)、引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 9

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 300 ミリリットル、1-オクテン 20 ミリリットル、1-ブテン 100 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルを加え、さらに水素 0.03 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 60 °C にし、メチルアルモノキサン 0.5 ミリモル加え、さらに、①で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.5 マイクロモル加え 30 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系共重合体を 13 g 得た。

得られた 1-ブテン系共重合体について、上記方法により、モノマーの含量、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、融点 ($T_m \cdot T_m-D \cdot T_m-P$)、融解吸熱量 ($\Delta H \cdot \Delta H-D \cdot \Delta H-P$)、引張弾性率及び内部ヘイズを測定した。その結果を第 1 表に示す。

第1表

	実 施 例									比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
メソペンタッド分率 (mmmm)(モル%)	83.1	78.8	84.9	—	76.2	—	74.1	—	—	85.1	—
ラセミトリアッド分率 (rr)(モル%)	3.1	3.9	2.3	—	3.7	—	4.7	—	—	3.1	—
90-2×(rr)	83.8	82.2	85.4	—	82.6	—	80.6	—	—	83.8	—
異常挿入量 (1, 4挿入分率) (モル%)	2.9	1.2	2.6	—	0	—	0	0	0	0	—
コモノマーの種類	—	—	—	エチ レン	—	—	—	ポリ ソ	1-カ テ	—	—
コモノマーの含量 (モル%)	—	—	—	0.5	—	—	—	3.3	1.5	—	—
H25	—	—	45	—	46	—	40	45	49	40	—
立体規則性指数 (mmmm/(mmrr+rrmm))	15.1	12.7	16.3	15.5	10.0	—	9.0	9.5	9.4	21.7	—
ランダム性指数Rの値	—	—	—	0	—	—	—	0	0	—	—
重量平均分子量 ×10 ⁴ (Mw)	1.9	2.0	1.7	2.0	2.6	—	6.8	5.9	3.1	1.6	—
分子量分布 (Mw/Mn)	1.8	2.2	1.8	2.0	2.0	—	2.0	2.0	1.9	4.1	—
融点 (Tm-D) (°C)	—	—	—	—	—	—	80	57	56	—	—
融解吸熱量 (ΔH-D) (J/g)	—	—	—	—	—	—	41	37	34	—	—
融点 (Tm-P) (°C)	—	—	73	—	69	—	観測 されない	観測 されない	観測 されない	109	—
融解吸熱量 (ΔH-P) (J/g)	—	—	12	—	0.3	—	観測 されない	観測 されない	観測 されない	48	—
融点 (Tm) (°C)	73	79	73	70	70	—	観測 されない	観測 されない	観測 されない	108	—
融解吸熱量 (ΔH) (J/g)	3	31	5.0	25	0	—	観測 されない	観測 されない	観測 されない	42	—
引張弾性率 (MPa)	—	—	290	—	220	1300	190	188	174	440	1600
内部ヘイズ	—	—	45	—	35	49	37	34	25	78	50
CII (%)	—	—	—	—	0	—	0	0	0	100	—

製造例 1 (重合触媒の調製)

実施例 5 と同様にして、重合体の製造において触媒に用いる
(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)
-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジ
クロライドを製造した。

製造例 2 (1-ブテン系重合体の製造)

加熱乾燥した 10 リットルオートクレープにヘプタン 1.6 リッ
トル、1-ブテン 2 kg、メチルアルミノキサン 10 ミリモルを加
え、さらに水素を 0.03 MPa 導入した。攪拌しながら温度を
50 °C にした後、製造例 1 で調製した触媒の (1, 2'-ジメチル
シリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチ
ルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 10 マイ
クロモル加え、60 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧
下で乾燥することにより、1-ブテン系重合体 850 g 得た。得ら
れた 1-ブテン系重合体の樹脂特性評価の結果は次の通りであった。

メソペンタッド分率 (mmmm) : mol %	77.4
ラセミトリアッド分率 (rr) : mol %	3.7
90 - 2 × (rr)	82.6
異常挿入量 (1, 4 挿入分率) : mol %	0
立体規則性指数 (mmmm) / (mmrr + rmmr)	10
重量平均分子量 (Mw)	86 × 10 ⁴
分子量分布 (Mw / Mn)	2.4
融点 (Tm - P : DSC 測定) : °C	70.2
融解吸熱量 (ΔH) : J / g	11.5
融点 (Tm - D : DSC 測定) : °C	65.4

融解吸熱量 ($\Delta H - D$)	: J / g	45.6
H 2 5	:	40

製造例 3 (1-ブテン系重合体の製造)

加熱乾燥した10リットルオートクレーブにヘプタン4リットル、1-ブテン2.5kg、トリイソブチルアルミニウム10ミリモル、メチルアルミノキサン10ミリモルを加え、さらに水素を0.05MPa導入した。攪拌しながら温度を60℃にした後、製造例1で調製した触媒の(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを10マイクロモル加え、60分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥することにより、1-ブテン系重合体990g得た。得られた1-ブテン系重合体の樹脂特性評価の結果は次の通りであった。

メソペンタッド分率 (mmmm)	: mol %	71.6
ラセミトリアッド分率 (rr)	: mol %	4.6
$90 - 2 \times (rr)$		80.8
異常挿入量 (1, 4挿入分率)	: mol %	0
立体規則性指数 (mmmm) / (mmrr + rmmr)		8
重量平均分子量 (Mw)		51×10^4
分子量分布 (Mw / Mn)		2.0
融点 (Tm - P : DSC測定)	: °C	観測されない
融解吸熱量 (ΔH)	: J / g	観測されない
融点 (Tm - D : DSC測定)	: °C	73
融解吸熱量 ($\Delta H - D$)	: J / g	35
H 2 5	:	39

製造例 4（プロピレン系重合体の製造）

攪拌機付き、内容積 10 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、*n*-ヘプタン 4 リットル、トリイソブチルアルミニウム 2 ミリモル、メチルアルミノキサン（アルベマール社製）2 ミリモルと、製造例 1 で調製した触媒（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド 2 マイクロモルを、順次投入した。次いで、水素を 0.03 MPa（gauge）導入した後、60℃まで温度を上昇させながら、全圧で 0.8 MPa（gauge）までプロピレンガスを導入した。重合中、全圧が 0.8 MPa（gauge）になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度 60℃で、30 分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系重合体を得た。

実施例 10

製造例 2 で得た 1-ブテン系重合体 35 重量部及びポリプロピレン（出光石油化学製：F744NP）65 重量部を単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20 型）にて押出し造粒し、オレフィン系樹脂組成物のペレットを得た。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物のペレットを用い、成形機（塚田樹機製作所製：TLC35-20 型 20 mm ϕ ）で膜厚さ 30 μ m のフィルムを以下に示す成形条件にて成膜した。

T ダイ出口温度：198℃

引き取り速度：6.0 m/分

チルロール温度：30℃

チルロール：鏡面

得られたポリオレフィン系樹脂組成物のプレス成形品及びフィル

ムの評価結果を第 2 表に示す。

実施例 1 1

製造例 2 で得た 1-ブテン系重合体 50 重量部、ポリプロピレン（出光石油化学製：F 7 4 4 N P）50 重量部を単軸押出機（塚田樹機製作所製：T L C 3 5 - 2 0 型）にて押出し造粒し、ペレットを得た。

以下、実施例 1 0 と同様にフィルムを製造し、ポリオレフィン系樹脂組成物のプレス成形品及びフィルムの評価を行なった。結果を第 2 表に示す。

実施例 1 2

製造例 2 で得た 1-ブテン系重合体 25 重量部、製造例 4 で得たプロピレン系重合体 25 重量部、ポリプロピレン（出光石油化学製：F 7 4 4 N P）50 重量部を単軸押出機（塚田樹機製作所製：T L C 3 5 - 2 0 型）にて押出し造粒し、ポリオレフィン系樹脂組成物のペレットを得た。

以下、実施例 1 0 と同様にフィルムを製造し、ポリオレフィン系樹脂組成物のプレス成形品及びフィルムの評価を行なった。結果を第 2 表に示す。

実施例 1 3

製造例 3 で得た 1-ブテン系重合体 35 重量部及びポリプロピレン（出光石油化学製：F 7 4 4 N P）65 重量部を単軸押出機（塚田樹機製作所製：T L C 3 5 - 2 0 型）にて押出し造粒し、オレフィン系樹脂組成物のペレットを得た。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物のペレットを用い、押出し機（田辺プラスチック機械株式会社製：V 型 40 mm ϕ ）、及び成形機（塚田樹機製作所製：T L C 3 5 - 2 0 型 20 mm ϕ ）で膜

厚さ 30 μ m のフィルムを以下に示す成形条件にて成膜した。

Tダイ出口温度：230℃

引き取り速度：18m/分

チルロール温度：30℃

チルロール：鏡面

得られたポリオレフィン系樹脂組成物のプレス成形品及びフィルムの評価結果を第2表に示す。

比較例3

ポリプロピレン（出光石油化学製：F744NP）のみを用いて実施例10と同様に行なった。結果を第2表に示す。

第2表

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例3
(樹脂組成)					
1-ブテン系重合体	35	50	25	35	—
ポリプロピレン	65	50	50	65	100
プロピレン系重合体	—	—	25	—	—
(プレス成形体の物性評価)					
引張弾性率 (Mpa)	735	575	431	725	1070
アイゾット衝撃強度(kJ/m ²)	6.5	9.1	10.6	7.2	2.7
プレス成形体のH25	4	9	10	5	0
(フィルムの物性評価)					
引張弾性率 (Mpa)	494	438	419	449	750
12.5×HST-1100	350	287.5	275	388	587.5
融点TmF (°C)	136	136	136	135	136
17×TmF-1600	712	712	712	695	712
ヒートシール温度(°C)	116	111	110	119	135
アンチブロッキング性 (N/m ²)	25	66	98	343	36
内部ヘイズ (%)	0.5	0.4	0.5	0.6	0.9

実施例14

製造例2で得た1-ブテン系重合体に酸化防止剤イルガノックス1010を1000ppmと造核剤ゲルオールMDを1000ppm添加し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20型）

にて押出し造粒し、1-ブテン系樹脂組成物のペレットを得た。得られた1-ブテン系樹脂組成物及びプレス成形品の評価結果を第3表に示す。

参考例 1

製造例2で得た1-ブテン系重合体に造核剤を添加せずに実施例14と同様に行なった。得られた1-ブテン系重合体及びプレス成形品の評価結果を第3表に示す。

第3表

		実施例14	参考例1
(樹脂物性)			
メソヘンタット分率(mmmm)	mol%	77.4	→
ラセトリアット分率(rr)	mol%	3.7	→
(1)式: $90 - 2 \times (rr)$		82.6	→
異常挿入量(1,4-挿入分率)	mol%	0	→
コモノマー含量	mol%	0	→
立体規則性指数mmmm/(mmrr+rmmr)		10	→
重量平均分子量(Mw)		86×10^4	→
分子量分布(Mw/Mn)		10.1	→
融点(TmC)	°C	69.9	70.2
(4)式: $40 - 0.34 \times TmC$		16.2	16.1
融解吸熱量(ΔH)	J/g	23.5	11.5
結晶化時間(t:25°C)	min	8	18
H25	%	35	40
II型結晶分率(CII)	%	0	
(プレス物性)			
引張弾性率	Mpa	200	193
内部ヘイズ	%	25	37

第3表において参考例1は1-ブテン系重合体に造核剤を添加しないものであることから、参考例1の融点がTmP、結晶化時間がtPとなり、式(5)～(7)を満たすものであることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の1-ブテン系重合体、1-ブテン単独重合体、1-ブテン系共重合体及び該重合体からなる成形体は、べたつきが少なく、

軟質性及び透明性に優れ、あるいは結晶変体による物性の経時変化がなく、成形品に収縮が生じないものであり、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等として好適である。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム、容器としては、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。添加する造核剤により特性の異なる樹脂組成物が得られることから、目的の応じた造核剤を添加して種々の用途の成形体を得ることができる。また、軟質塩化ビニル樹脂代替樹脂として好適に使用できる。本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べとつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形体は、べたつきが少なく、軟質性及び低温衝撃性に優れ、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等として好適である。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルムは、低温ヒートシール性、ヒートシール性とアンチブロッキング性に優れており、軟質塩化ビニル樹脂の代替樹脂として好適に使用できる。

請求の範囲

1. 下記の(1)～(4)を満たす1-ブテン系重合体。

(1) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0～100℃の結晶性樹脂

(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4) GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000～1,000,000

2. 下記の(1')～(4')を満たす1-ブテン系重合体。

(1') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下220℃で3分間熔融した後、10℃/分で-40℃まで降温し、-40℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップとして定義される融点(T_m)が、観測されないか又は0～100℃の結晶性樹脂

(2') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3') ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4') GPC法により測定した重量平均分子量 (M_w) が
10,000 ~ 1,000,000

3. 下記の(1'') ~ (4'')を満たす1-ブテン系重合体。

(1'') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下
190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、
-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより
得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーク
トップとして定義される融点($T_m - P$)が、観測されないか又は
0 ~ 100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$
が20以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により
測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4'') GPC法により測定した重量平均分子量 (M_w) が
10,000 ~ 1,000,000

4. メソペンタッド分率($mmmm$)が20 ~ 90%である請求の
範囲第1項 ~ 第3項のいずれかに記載の1-ブテン系単独重合体。

5. 下記式(1)を満たす請求の範囲第4項に記載の1-ブテン系
単独重合体。

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率)

6. 1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3 ~ 20の α -オレフ

イン（ただし、１－ブテン除く）との共重合体であって、１－ブテンに由来する構造単位が９０モル％以上である請求の範囲第１項～第３項のいずれかに記載の１－ブテン系共重合体。

７．１－ブテンと炭素数３～２０の α －オレフィン（ただし、１－ブテン除く）との共重合体である請求の範囲第６項に記載の１－ブテン系共重合体。

８． α －オレフィン連鎖より得られる下記ランダム性指数 R が１以下である請求の範囲第７項に記載の１－ブテン系共重合体。

$$R = 4 \left[\alpha \alpha \right] \left[B B \right] / \left[\alpha B \right]^2$$

（ $\left[\alpha \alpha \right]$ は α －オレフィン連鎖分率、 $\left[B B \right]$ はブテン連鎖分率、 $\left[\alpha B \right]$ は α －オレフィン－ブテン連鎖分率を表す。）

９．１－ブテンと炭素数３～２０の α －オレフィン（ただし、１－ブテン除く）との共重合体であって、１－ブテンに由来する構造単位が９５モル％以上である請求の範囲第７項に記載の１－ブテン系共重合体。

１０．下記の（５）及び（６）を満たす１－ブテン系重合体。

（５）１－ブテン単独重合体、あるいは１－ブテンとエチレン及び／又は炭素数３～２０の α －オレフィン（ただし、１－ブテン除く）とを共重合して得られた１－ブテン系共重合体であって、１－ブテンに由来する構造単位が９０モル％以上

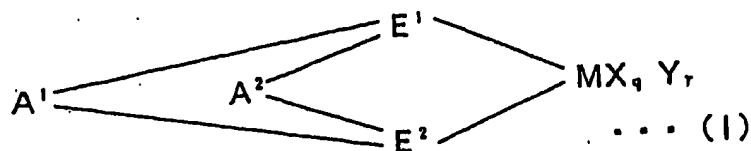
（６）１９０℃にて５分間融解させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて１時間放置した後に、Ｘ線回折により分析して得られたII型

結晶分率（CII）が50%以下

11. さらに、下記の（7）を満たす請求の範囲第10項に記載の1-ブテン系重合体。

（7）GPC法により測定した重量平均分子量（Mw）が
10,000～1,000,000

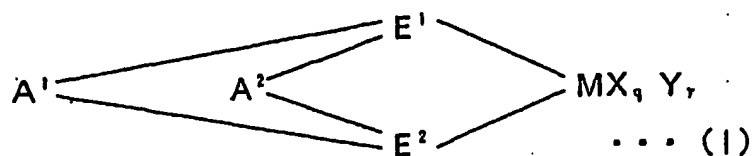
12. （A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び
（B）（B-1）該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と
反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び（B-2）アルミ
ノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触
媒の存在下、1-ブテンを重合させることにより得られる請求の範
囲第1項～第3項のいずれかに記載の1-ブテン単独重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関しても異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、

E^1 , E^2 又は Y と架橋していてもよい。 Y はルイス塩基を示し、 Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y , E^1 , E^2 又は X と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。 q は 1 ~ 5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0 ~ 3 の整数を示す。]

13. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン (ただし、1-ブテン除く) を共重合させることにより得られる請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれかに記載の 1-ブテン系共重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいによりとも異なっているいてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているいてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋しているてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋しているてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいによりとも異なっているてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

14. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の1-ブテン系重合体を成形してなる成形体。

15. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の1-ブテン系重合体からなる1-ブテン系樹脂改質剤。

16. 1-ブテン系重合体〔I〕1～99重量%とポリオレフィン類〔II〕99～1重量%からなり、1-ブテン系重合体〔I〕が、下記の(1'')～(4'')を満たすポリオレフィン系樹脂組成物。

(1'') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190℃で5分間溶融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - P$)が、観測されないか又は0～100℃の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4'') GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000～1,000,000

17. 1-ブテン系重合体〔I〕が1-ブテン単独重合体であり、メソペンタッド分率($mmmm$)が20～90%である請求の範囲第16項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

18. 1-ブテン単独重合体下記式(1)を満たす請求の範囲第17項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率を示す。)

19. ポリオレフィン類〔I I〕がポリエチレン、ポリプロピレン、炭素数4以上の α -オレフィンからなるポリ α -オレフィン、ポリビニルシクロアルカン、シンジオクタチックポリスチレン及びポリアルケニルシランから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求の範囲第16項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

20. ポリオレフィン類〔I I〕がポリプロピレンである請求の範囲第16項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

21. 請求の範囲第16項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形してなるポリオレフィン系樹脂成形体。

22. 引張弾性率が800MPa以下であり、 -5°C でのアイゾット衝撃強度（ノッチ付）が $3\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上である請求の範囲第21項に記載のポリオレフィン系樹脂成形体。

23. 請求の範囲第16項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形してなるポリオレフィン系樹脂フィルム。

24. 引張弾性率 T_M が5MPa以上であり、引張弾性率 T_M （MPa）とヒートシール温度 HST （ $^{\circ}\text{C}$ ）の関係が下記（2）式を満たし、引張弾性率 T_M （MPa）と、示差走査型熱量計（DSC）を用い、あらかじめ試料を窒素雰囲気下、 190°C で5分間溶融した後、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで降温し、さらに -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温度に測定されるピークのピークトップとして定

義される $T_m F$ (°C) の関係が下記 (3) 式を満たす請求の範囲第 23 項に記載のポリオレフィン系樹脂フィルム。

$$T_M \geq 12.5 \times HST - 1100 \quad (2)$$

$$T_M \leq 17 \times T_m F - 1600 \quad (3)$$

25. 下記の (1'') ~ (4'') を満たす 1-ブテン系重合体に造核剤を 10 ppm 以上添加した 1-ブテン系樹脂組成物。

(1'') 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 190°C で 5 分間溶融した後、5°C/分で -10°C まで降温し、-10°C で 5 分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ($T_m - P$) が、観測されないか又は 0 ~ 100°C の結晶性樹脂

(2'') 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 20 以下

(3'') ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 4.0 以下

(4'') GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000

26. 1-ブテン系重合体が 1-ブテン単独重合体であり、そのメソペンタッド分率 ($mmmm$) が 20 ~ 90% であり、下記式

(1) を満たすものである請求の範囲第 25 項に記載の 1-ブテン系樹脂組成物。

$$(mmmm) \leq 90 - 2 \times (rr) \quad (1)$$

(rr はラセミトリアッド分率)

27. 示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、5℃/分で-10℃まで降温し、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（ $T_m C$ ）（℃）と、示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、急速に 25℃まで降温し、降温 25℃で保持した際に、25℃まで降温した時点から結晶化発熱ピークが得られるまでの時間として定義される結晶化時間（ t ）（分）が下記式（4）を満たす請求の範囲第25項に記載の1-ブテン系樹脂組成物。

$$t \leq 40 - 0.34 \times T_m C \quad (4)$$

28. 1-ブテン系樹脂組成物の融点（ $T_m C$ ）（℃）及び結晶化時間（ t ）（分）と1-ブテン系重合体の融点（ $T_m P$ ）（℃）及び結晶化時間（ t_P ）（分）（ここで、 t_P は、試料を窒素雰囲気下 190℃で5分間熔融した後、急速に 25℃まで降温し、降温 25℃で保持した際に、25℃まで降温した時点から結晶化発熱ピークが得られるまでの時間である。）が、下記式（5）～（7）を満たす請求の範囲第25項に記載の1-ブテン系樹脂組成物。

$$0 \leq T_m C \leq 100 \quad (5)$$

$$T_m C - T_m P \leq 8 \quad (6)$$

$$t - t_P \leq -4 \quad (7)$$

29. 下記の（5）及び（6）を満たす1-ブテン系重合体に造核剤を 10 ppm以上添加した1-ブテン系樹脂組成物。

(5) 1-ブテン単独重合体、或いは1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）を共重合して得られた1-ブテン系共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が90モル％以上

(6) 190℃で5分間熔融させ、氷水にて急冷固化した後、室温にて1時間放置した後に、X線回折により分析して得られたII型結晶分率（CII）が50％以下

30. GPC法により測定した重量平均分子量（M_w）が10,000～1,000,000である請求の範囲第29項に記載の1-ブテン系樹脂組成物。

31. 請求の範囲第25項に記載の1-ブテン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08F10/08, C08L23/20, C08F4/642, C08J5/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18, C08L23/00-23/36, C08F4/00-4/82, C08J5/00-5/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 818458 A1 (Idemitsu Kosan Company, Limited), 14 January, 1998 (14.01.98), Claims; page 17, lines 23 to 27 & WO 96/30380 A1	1-31
X	EP 721954 A1 (Idemitsu Kosan Company, Limited), 17 July, 1996 (17.07.96), Claims; page 19, lines 17 to 21 & WO 95/09172 A1	1-31
X	JP 8-225605 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; Par. Nos. [0097], [0110] (Family: none)	1-31
Y	JP 62-119213 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 30 May, 1987 (30.05.87), Claims (Family: none)	15-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 November, 2001 (01.11.01)		Date of mailing of the international search report 13 November, 2001 (13.11.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07163

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08F10/08, C08L23/20, C08F4/642, C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18
C08L23/00-23/36, C08F4/00-4/82,
C08J5/00-5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 818458 A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 1 4. 1月. 1998 (14. 01. 98) クレーム、第17頁第2 3~27行 &WO 96/30380 A1	1-31
X	EP 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 1 7. 7月. 1996 (17. 07. 96) クレーム、第19頁第1 7~21行 &WO 95/09172 A1	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 11. 01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田名部 拓也

4 J 9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-225605 A (三井石油化学工業株式会社) 3. 9 月. 1996 (03. 09. 96) 特許請求の範囲、【0097】 【0110】 (ファミリーなし)	1-31
Y	J P 62-119213 A (三井石油化学工業株式会社) 3 0. 5月. 1987 (30. 05. 87) 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	15-24